PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1934. Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

F. Hoffmann und A. Schulze, Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Chrom-Eisen-Widerstandslegierungen. S. 881.

W. Philippoff, Dynamische Untersuchungen an kolloiden Systemen. I und II. S. 884.

S. Mizushima, Y. Morino und K. Higasi, Dipolmoment und Ramaneffekt von Molekülen mit frei drehbaren Gruppen. S. 905.

J. L. Snoek, Der Zusammenhang zwischen rotatorischer und translatorischer Viskosität. S. 911.

A. Smits, Innere Gleichgewichte in den festen Phasen II. S. 914.

K. Clusius und A. Perlick, Zwei Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn A. Smits: Innere Gleichgewichte in den festen Phasen. S. 918.

A. Smits, Antwort auf die zwei Bemerkungen der Herren K. Clusius und A. Perlick. S. 919.

Besprechungen:

E. H. Riesenfeld, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. S. 920.

Nachrichten. S. 920.

ABHANDLUNGEN.

Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Chrom-Eisen-Widerstandslegierungen.

Von F. Hoffmann und A. Schulze.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In letzter Zeit liegt wegen der steigenden Anforderungen, die an die elektrischen Widerstandsmaterialien gestellt werden, ein starkes Bedürfnis vor, Widerstandslegierungen zu schaffen, die den bisher im Betriebe wohl am meisten verwendeten Chrom-Nickel-Legierungen überlegen sind[1]). Obwohl die Chrom-Nickel-Legierungen sich bisher außerordentlich gut bewährt haben, eignen sie sich für den Dauerbetrieb in Temperaturen oberhalb 1150° C nicht mehr. Es ist daher als ein wesentlicher Fortschritt anzusehen, daß es vor kurzem gelungen ist, Widerstandsmaterialien herzustellen, die oberhalb 1150° C für den Dauerbetrieb benutzt werden können. Diese Legierungen bauen sich auf dem System der Chrom-Eisen-Legierungen auf, deren Hitzebeständigkeit schon länger bekannt ist[2]).

Zu den neuen Widerstandslegierungen gehört zunächst das Megapyr, das von der Heraeus-Vakuum-Schmelze AG. in Hanau a. M. hergestellt wird und das neben 65 Proz. Eisen und 30 Proz. Chrom etwa 5 Proz. Aluminium enthält[1]). Weiter gehört zu dieser Gruppe von Werkstoffen das Kanthal, das in Hallstahammar in Schweden von Aktiebolaget Kanthal hergestellt und in Deutschland durch die Firma Wolf Netter in Ludwigshafen a. Rh. vertreten wird. Als drittes ist das Permatherm zu erwähnen, das die Firma G. Siebert G. m. b. H. in Hanau a. M. liefert, und endlich das Alsichrom von den Edelstahlwerken I. C. Söding & Halbach in Hagen (Westf.).

Diese vier Widerstandslegierungen haben nahezu die gleiche chemische Zusammensetzung und unterscheiden sich daher in ihrem mechanischen, physikalischen und chemischen Verhalten nur unwesentlich voneinander (spezifischer elektrischer Widerstand bei Raumtemperatur etwa 1,4 Ohm mm²/m). Für den Dauerbetrieb können diese Widerstandslegierungen nach Angabe der Firmen bis etwa 1350° C verwendet werden. Umfangreiche Untersuchungen, die in der Reichsanstalt von dem einen von uns (A. Schulze) an Megapyr und Kanthal über ihre Hitzebeständigkeit durchgeführt wurden, haben dieses Resultat gut bestätigt.

Für die Beurteilung dieser Widerstandslegierungen ist außer der Hitzebeständigkeit vor allem die Höhe der Schmelzpunktstemperatur

1) W. Hessenbruch u. W. Rohn, Die Heraeus-Vakuum-Schmelze 1923—1933, S. 247, 1933; Elektrowärme **3**, 245, 294 u. 317, 1933; W. Hessenbruch, Arch. f. techn. Messen 2, 931, 1933.

2) A. Schulze, VDI.-Zeitschr. **77**, 856, 1933, und **78**, 615, 1934; Metallwirtschaft **13**, 369, 1934.

1) A. Grunert, W. Hessenbruch u. K. Rof, Die Heraeus-Vakuum-Schmelze 1923—1933, S. 707, 1933.

von Wichtigkeit. Bei den obengenannten Werkstoffen sollte von vornherein angenommen werden, daß die Temperaturen ihrer Schmelzpunkte sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Um so mehr muß man sich darüber wundern, daß die Angaben, die von den einzelnen Firmen gemacht werden, große Differenzen aufweisen. So wird für das Megapyr von der Heraeus-Vakuum-Schmelze AG. der Schmelzpunkt bei 1520–1530° C angegeben, ähnlich auch für das Permatherm und Alsichrom, während der Schmelzpunkt des Kanthals nach Angabe der schwedischen Firma[1]) bei 1660° C liegen soll.

Da diese Frage sowohl für den Hersteller wie für den Verbraucher von großer Wichtigkeit ist, haben wir sie einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Bei der Auswahl der Werkstoffe haben wir uns auf die obengenannten vier: Megapyr, Kanthal (A 1), Permatherm und Alsichrom beschränkt, obwohl es unter den Chrom-Eisen-Widerstandslegierungen sicherlich noch andere gibt, die ebenfalls hierher gehören[2]). Doch dürfte durch die Bestimmung der Schmelzpunktstemperaturen obiger vier Legierungen bereits eine genügende Charakterisierung dieser Gruppe von Widerstandsmaterialien erfolgt sein.

Meßmethode.

Zur Messung der Schmelzpunkte diente ein Vakuumofen mit Kohlewiderstandsheizung (vgl. Abb. 1). Das senkrecht stehende Kohlerohr K hatte eine Länge von 135 mm und eine lichte Weite von 25 mm und war bis auf die von Kohlebacken gefaßten Enden wendelförmig aufgeschnitten. Das zu schmelzende Metall M bestand aus einem Block von etwa 20 mm Höhe und 15 mm Durchmesser und befand sich am Boden eines zylindrischen Rohres R aus Marquardtscher Masse, das so in das Kohleheizrohr gesetzt war, daß der Metallblock etwa in der Mitte lag. Der ganze Ofen mit dickwandigem Wärmeschutzrohr aus Schamotte *Sch* stand isoliert auf einer wassergekühlten Bodenplatte B, über die ein ebenfalls wassergekühlter Dom D gut gedichtet gesetzt war. Durch die Bodenplatte waren die Stromzuführungen und die Röhren zum Evakuieren und Gaszuleiten gut gedichtet hinausgeführt. Zur Heizung wurde Wechselstrom verwendet, der von einer sehr gleichförmig laufenden Maschine geliefert und am Ort transformiert wurde. Senkrecht über dem Schmelzrohr war in dem Dom ein mit einer Glasplatte verschlossener Ansatzstutzen A angebracht, der eine optische Beobachtung des

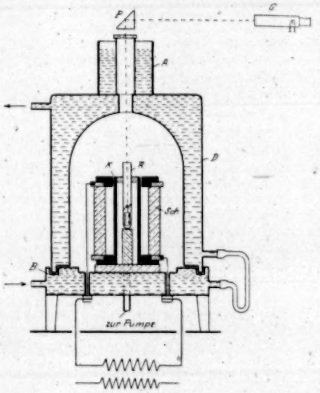


Abb. 1.

Schmelzgutes erlaubte. Zur pyrometrischen Messung wurde mit einem Glühfadenpyrometer G über ein total reflektierendes Prisma P der Metallblock anvisiert. Bei Berechnung der Temperatur war demgemäß die Absorption der Glasplatte und des Prismas zu berücksichtigen. In den Block war vor dem Einsetzen ein achsiales Loch gebohrt, durch das man anfangs den Boden des Tiegels sehen konnte. Sobald das Schmelzen eintrat, floß das Loch zu, jedoch so, daß noch längere Zeit eine Vertiefung in der Metallmasse zurückblieb. So konnte mit Sicherheit der Vorgang des Schmelzens beobachtet und zugleich die Schmelztemperatur durch Pyrometrieren des Lochinneren bestimmt werden, da die aus dem Hohlraum austretende Strahlung als hinreichend schwarz angesehen werden kann. Nach dem ersten Schmelzen wurde bei geeigneter konstanter Strombelastung der Schmelzpunkt auf- und abwärts überschritten und aus den durch pyrometrische Einstellungen in gleichen Zeitabständen ($^1/_4$ Minute) festgelegten Temperaturgängen eine Reihe von Schmelz- und Erstarrungspunkten bestimmt. Zum Evakuieren des Ofens wurde eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe mit Ölvorpumpe benutzt. Zwischen Ofen und Pumpe lag noch eine Ausfriertasche mit flüssiger Luft. Vor Einsetzen der Heizung betrug

1) A.-B. Kanthal (Hallstahammar), Widerstandsmaterial (Kanthallegierungen für hohe Temperaturen), S. 3, 1933.

2) Für diese Versuche haben uns die Firmen: Die Heraeus-Vakuum-Schmelze AG. in Hanau a. M., Aktiebolaget Kanthal in Hallstahammar (Schweden), G. Siebert in Hanau a. M. und die Edelstahlwerke I. C. Söding & Halbach in Hagen (Westf.) in entgegenkommender Weise die Widerstandslegierungen zur Verfügung gestellt; ihnen sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

der Druck etwa $^1/_{100}$ mm *Hg*, stieg jedoch mit zunehmender Temperatur an und betrug beim Schmelzpunkt meist 10–20 mm. Dieser Anstieg ist offenbar auf Gase zurückzuführen, die aus dem Ofeneinsatz oder dem Schmelzgut (Regulus) entwichen sind. Dafür spricht, daß bei nachfolgender Abkühlung sich das anfängliche Vakuum bald wieder einstellte.

Außer den Versuchen im Vakuum wurden auch solche mit Argonfüllung ausgeführt. Dazu wurde nach vorangegangener Evakuierung und nach wiederholtem Ausspülen so viel Argon eingelassen, daß der Druck beim Schmelzpunkt etwa 1 Atmosphäre betrug.

Versuchsergebnisse.

Die nach der obigen Methode gefundenen Schmelzpunktstemperaturen der von uns untersuchten Widerstandslegierungen sind in der Zahlentafel zusammengestellt. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen.

Zahlentafel.

Schmelzpunkte der Chrom-Eisen-Widerstandslegierungen.

Werkstoff	Schmelztemperatur in °C: aus Erhitzungskurve	aus Abkühlungskurve	Endgültiger Wert in °
Megapyr			
Probe I	1502	1499	
Probe II	1503	1500	
Mittel	1503	1499	1501
Kanthal (A 1)			
Probe I	1504	1491	
Probe II	1503	1490	
Probe III	1493*) (1489)	1478*) —	
Mittel	1500	1486	1493
Permatherm			
Probe I	1509	1489	1499
Alsichrom			
Probe I	1506	1488	1497

Genauigkeit: ± 5°.

*) Messungen sind in Argonatmosphäre bei normalem Druck ausgeführt.

Die Schmelzpunktstemperaturen sind, wie bereits oben erwähnt, sowohl aus den Erhitzungskurven wie aus den Abkühlungskurven ermittelt; in allen Fällen treten deutliche Haltepunkte auf.

Eigentlich sollte man bei diesen Legierungen nicht Schmelzpunkte, sondern Schmelzintervalle erwarten. So konnte auch bei den Erhitzungskurven mehrfach ein Übergangsgebiet zwischen Vorperiode und Haltepunkt festgestellt werden, das auf ein plötzliches Erweichen (Zweiphasengebiet?) der Legierung schließen lassen könnte. Immerhin scheinen bei den Chrom-Eisen-Legierungen die Liquidus- und Soliduslinien sehr dicht beieinander zu liegen, so daß ohne Bedenken die Temperaturen der Haltepunkte angegeben werden können. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Schmelzpunkte (Erstarrungspunkte) liegen ein wenig unterhalb der aus den Erhitzungskurven erhaltenen Werten; doch ist die Differenz so gering, daß die Temperaturen ohne Bedenken gemittelt werden können.

Was zunächst das Megapyr anbetrifft, so sind für die Schmelzpunktsuntersuchungen zwei verschiedene Proben verwendet worden. Wie aus der Zahlentafel zu ersehen ist, unterscheiden sich ihre Schmelzpunkte nur unwesentlich voneinander. Als endgültiger Wert für den Schmelzpunkt des Megapyr wurde hiernach die Temperatur von 1501° C gefunden. Sie liegt etwa 20° tiefer als die von der Heraeus-Vakuum-Schmelze AG. angegebene Temperatur; doch dürfte diese Differenz für die Praxis von untergeordneter Bedeutung sein.

In derselben Weise ergaben sich für das Permatherm und für das Alsichrom Schmelzpunkte bei 1499° bzw. 1497° C.

Die kleinen, hier gefundenen Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten dieser drei Widerstandslegierungen sind wohl zufälliger Natur und nicht als reell zu bezeichnen; sie liegen bereits innerhalb der bei diesen Messungen erreichten Genauigkeit.

Die Untersuchungen an Kanthal (A 1) sind an drei Proben durchgeführt worden. Die Proben I und II, die in derselben Weise wie die vorher besprochenen drei Werkstoffe im Vakuum beobachtet sind, ergeben Schmelzpunkte, die sowohl untereinander wie mit Megapyr, Permatherm und Alsichrom in recht guter Übereinstimmung sind. Nur die Probe III ergibt niedrigere Temperaturen, so daß der aus unseren Messungen an Probe I–III resultierende Mittelwert um einige Grade tiefer liegt als der der übrigen drei Widerstandslegierungen. Der Schmelzpunkt des Kanthal (A 1) liegt hiernach bei der Temperatur von 1493° C. Daraus folgt, daß die Angabe[1]) der um über 150° höheren Schmelzpunktstemperatur nicht den Tatsachen entspricht. Vielmehr besitzt nach unseren Messungen das Kanthal einen Schmelzpunkt, der sich von dem der übrigen Chrom-Eisen-Widerstandslegierungen nur unwesentlich unterscheidet.

1) Siehe S. 882, Anm. 1.

Es ist hinsichtlich solcher Beobachtungen der Einwand erhoben, daß, wenn die Kanthallegierung im Vakuum auf etwa 1400–1500° C erhitzt wird, eine Verdampfung von Aluminium eintritt. Dies soll dann zur Folge haben, daß die nunmehr resultierende aluminiumarme oder vielleicht gar ganz aluminiumfreie Legierung einen niedrigeren Schmelzpunkt als den des Materials von der üblichen Zusammensetzung erhält. Dieser Einwand beruht auf Voraussetzungen, die an sich wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es wäre auch vom metallkundlichen Standpunkt aus nicht zu verstehen, wie der geringe Zusatz von Aluminium zu der Chrom-Eisen-Legierung den Schmelzpunkt um über 150° erhöhen sollte, wenn es sich nicht um die Entstehung einer chemischen Verbindung handelte. Abgesehen davon, würde ein völliges Verdampfen des Aluminiums nicht nur aus der Oberfläche, sondern auch aus dem Inneren des Regulus während der kurzen Zeit der Erhitzung (etwa 1 Stunde) wohl nicht in Frage kommen. Wir haben es indessen doch noch für nützlich gehalten, bei diesem Material außer den Versuchen im Vakuum auch einige noch unter normalem Druck in einer Argonatmosphäre vorzunehmen. Auch diese Messungen ergaben Temperaturen für die Schmelzpunkte, die nicht über denen der Proben I und II lagen. Vielmehr zeigte eine unmittelbar hinterher im Vakuum ausgeführte Schmelzung der Probe III — der hierbei erhaltene Zahlenwert ist in der Zahlentafel in Klammern beigefügt —, daß sich innerhalb der Versuchsfehler kein Unterschied in der Schmelztemperatur gegenüber der unter Atmosphärendruck erhaltenen ergeben hat. Hieraus folgt ohne weiteres, daß durch Messungen im Vakuum niemals die große Differenz von über 150° in den Schmelzpunktsangaben hervorgerufen werden kann.

Es folgt mithin aus unseren Messungen, daß die vier Chrom-Eisen-Widerstandslegierungen: Megapyr, Kanthal (A 1), Permatherm und Alsichrom nahezu dieselben Schmelzpunkttemperaturen besitzen, die bei etwa 1500° C liegen. Für den Gebrauch als Widerstandsmaterial kann aus der gleichen Lage der Schmelzpunkte natürlich nicht ohne weiteres auf ein gleiches Verhalten bei langem Verweilen in hohen Temperaturen geschlossen werden; vielmehr ist hierfür die „Hitzebeständigkeit" maßgebend.

Berlin-Charlottenburg, im September 1934.

(Eingegangen 14. September 1934.)

Dynamische Untersuchungen an kolloiden Systemen. I.

Grundlagen und Methode zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Lösungen hochmolekularer organischer Verbindungen.

Von W. Philippoff[1]).

I. Einleitung.

Die mechanischen Eigenschaften der Lösungen der organischen hochmolekularen Naturstoffe (z. B. Zellusoleester, Gelatine, Kautschuk) unterscheiden sich grundsätzlich von denen der normalen zähen Flüssigkeiten (z. B. Glyzerin, Honig). Der Unterschied besteht in einer Abweichung vom Newtonschen Reibungsgesetz bei stationärer Strömung sowie in einer starken Steigerung der Zähigkeit der Lösungen bei Erhöhung der Konzentration. Die Erscheinung ist von Wo. Ostwald[2]) als Strukturviskosität bezeichnet und von verschiedenen Seiten[3]) mit einem Elastizitätsmodul der Lösungen in Zusammenhang gebracht worden. Eine endgültige quantitative Erfassung der Verhältnisse war bisher noch nicht möglich.

In der vorliegenden Abhandlung wird eine Methode entwickelt, die eine Analyse der mechanischen Eigenschaften derartiger Lösungen vollständiger als bisher gestattet und die im besonderen geeignet ist, den Nachweis eines Elastizitätsmoduls zu erbringen. Die Anwendung der Methode hat dabei zu einer erneuten Diskussion der mechanischen Eigenschaften kolloider Systeme Anlaß gegeben, worüber in den später folgenden Mitteilungen berichtet wird.

II. Theoretische Grundlagen und Problemstellung.

Im folgenden beschränken wir uns auf die Erörterung der theoretischen Grundlagen, soweit sie für das Verständnis der vorliegenden Untersuchungen notwendig sind. Dabei ist es zweckmäßig, zunächst die von K. Weißenberg[4]) entwickelten allgemeinen Theorien der Eigenschaften plastisch-elastischer Körper für die nachfolgenden Betrachtungen zurückzustellen und die Problemstellung auf Grund der

1) Berliner Dissertation.
2) Wo. Ostwald, Koll. Zeitschr. **43**, 196, 1927.
3) Man vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von R. Eisenschitz, Koll. Zeitschr. 64, 192, 1933.
4) K. Weißenberg, Abhandlungen der Preuß. Akad. d. Wiss. 1932, Phys.-math. Kl. Nr. 2; vgl. ferner auch W. Prager u. K. Hohenemser, Zeitschr. angew. Math. u. Mechan. **1**, 216, 1932; M. Reiner, Physics **5**, 1934.

einfacheren Maxwellschen Theorie[1]) aufzubauen, die als Sonderfall der allgemeineren Überlegungen gelten kann.

Es sei vorweg bemerkt, daß es sich in der Maxwellschen bzw. auch der Weißenbergschen Theorie um eine Kontinuumstheorie handelt, bei der die Struktur des untersuchten Körpers nicht berücksichtigt ist. In diesem Sinne wird ein Volumelement mit den entsprechenden Eigenschaften betrachtet, das unter dem Einfluß von äußeren Schubspannungen Formänderungen erleidet bzw. mit der Geschwindigkeit v fließt und für das die Gültigkeit der Maxwellschen Differentialgleichung vorausgesetzt wird:

$$\frac{\partial v}{\partial n} = 2\dot{S} = \frac{\dot{P}}{\gamma} + \frac{P}{\eta}, \qquad (1)$$

wobei die Deformation S nach Hencky[2]) definiert sei: $S = \ln l'/l$; l' = deformierte Länge des Volumelements, l = ursprüngliche Länge des Volumelements. Im übrigen ist: $\partial v/\partial n$ = Geschwindigkeitsgradient, $\dot{S}$ die Deformationsgeschwindigkeit in sec^{-1}, P die Schubspannung in dyn/cm², $\dot{P}$ der erste Differentialquotient der Schubspannung nach der Zeit, η die Zähigkeit in dynsec/cm² = g/cm sec = poise, γ der Elastizitätsmodul (Schubmodul) in dyn/cm².

Gleichung (1) stellt den einfachsten Fall einer Zustandsgleichung des Materials im Sinne von Weißenberg dar. Wird diese Gleichung beiderseits mit P multipliziert, so ergibt sich auf der linken Seite der Gleichung die dem Volumelement zugeführte mechanische Deformationsleistung, auf der rechten Seite die elastische Leistung und die Reibungsleistung. Wir setzen also die Existenz einer in der Flüssigkeit aufgespeicherten reversiblen elastischen Leistung bzw. Energie voraus (vgl. im übrigen S. 899). Zur Aufstellung der für das betreffende Material gültigen Zustandsgleichung kommen folgende wichtigsten Versuchsarten in Frage[3]).

1. Fließversuch.

Schubspannung konstant; $2\dot{S} = P/\eta$. Nach der Henckyschen Theorie muß bei „reiner Deformationsströmung" (ruhenden Deformationshauptachsen) die Deformationsgeschwindigkeit bzw. die aus einer Kapillare ausgeflossene Menge proportional der Schubspannung bzw. dem an den Enden der Kapillare vorhandenen Überdruck sein. Bei laminarer Strömung kommt der Einfluß der drehenden Hauptachsen hinzu, durch den das Reibungsgesetz die von Eisenschitz und Rabinowitsch[4]) im hiesigen Laboratorium an Zellitlösungen gefundene Form annimmt:

$$2\dot{S} = \frac{P}{\eta}\left(1 + \frac{P^2}{\gamma^2}\right). \qquad (2)$$

Bezeichnungen wie früher.

Diese auf Grund der Henckyschen Theorie[1]) von R. Eisenschitz abgeleitete Gleichung beweist, daß das nichtlineare Reibungsgesetz von der jeweiligen Strömungsform abhängt. Bei der Strukturviskosität handelt es sich danach mit anderen Worten um einen „geometrischen Effekt".

2. Relaxationsversuch.

Deformation S konstant. Bei einer durch die Schubspannung P_0 hervorgerufenen Deformation S relaxiert die Spannung nach dem Gesetz:

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (3)$$

wobei

$$\tau = \frac{\eta}{\gamma}. \qquad (4)$$

Aus der Abhängigkeit der Schubspannung von der Zeit kann man die „Relaxationszeit" τ berechnen. Versuche dieser Art sind an Zellitlösungen noch nicht ausgeführt worden, weil die aus Gleichung (2) und (4) ermittelten τ so klein sind (etwa 10^{-2} bis 10^{-6} sec, daß eine experimentelle Untersuchung bei diesen Lösungen Schwierigkeiten macht. Dagegen liegen Untersuchungen an anderen kolloiden Systemen vor[2]), die zeigen, daß im allgemeinen Gleichung (3) nicht gilt[3]); nimmt man aber z. B. mit R. K. Schofield und G. W. Scott-Blair[4]) an, daß für ein kleines Zeitintervall die formale Beziehung Gleichung (4) zutrifft, dann ergeben sich aus Gleichung (3) für η und γ Werte, die mit anderen unabhängig davon gewonnenen Ergebnissen übereinstimmen.

3. Schwingungsversuch.

Bei dieser Beanspruchungsart wird entweder die Deformation oder die Schubspannung zeitlich nach einem Sinusgesetz verändert. Es wird vorausgesetzt, daß auch bei Schwingungsbeanspruchung eine (quasi-stationäre) laminare

1) J. C. Maxwell, Phil. Mag. **35**, 133, 1868.

2) H. Hencky, Ann. d. Phys. **2**, 617 (1929).

3) K. Weißenberg, l. c. sowie R. Eisenschitz, in K. Hess, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der hochmolekularen organischen Naturstoffe, Bd. I, in Vorbereitung.

4) R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2522, 1931; R. Eisenschitz, Koll. Zeitschr. **64**, 192, 1933.

1) H. Hencky, l. c.; R. Eisenschitz l. c.

2) Untersuchungen an Gelatine: Th. Schwedoff, Journ. Phys. (2) **8**, 341, 1898; R. Reiger, Ann. d. Phys. (4) **31**, 51, 1910; A. Leick, Ann. d. Phys. (4), **14**, 139, 1904; J. E. Sheppard u. S. S. Sweet, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 539, 1921; **44**, 1857, 1922; Ind. Eng. Chem. **16**, 593, 1924; E. Hatschek u. R. S. Jane, Koll. Zeitschr. **39**, 30, 1926. — Untersuchungen an Eisenoxydgel.: H. Freundlich u. E. Schalek, Zeitschr. phys. Chem. **108**, 153, 1924.

3) Die eingehende Untersuchung dieser Unstimmigkeit steht noch aus. Außerdem kann man die Ergebnisse, die z. B. an Gelatinesolen gewonnen sind, nur dann auf andere kolloide Systeme anwenden, wenn der Beweis erbracht ist, daß alle anderen mechanischen Eigenschaften der betreffenden Lösungen ähnlich sind.

4) R. K. Schofield u. G. W. Scott-Blair, Proc. Roy. Soc. (A) **138**, 707, 1932; A. **139**, 557, 1933; A **141**, 72, 1933.

Strömung vorhanden ist, bei der das für stationäre laminare Strömung ermittelte Reibungsgesetz gilt[1]). Nimmt man dementsprechend das Newtonsche Reibungsgesetz an, nach dem Proportionalität zwischen Schubspannung und Deformationsgeschwindigkeit besteht, ferner die Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes, nach dem (für kleine Deformationen) Proportionalität zwischen Schubspannung und Deformation vorhanden ist, dann geht im allgemeinen die Differentialgleichung (1) in eine Differentialgleichung beliebiger, im einfachsten Falle erster Ordnung in bezug auf die Zeit mit konstantem Koeffizienten über. Für den Fall der harmonischen Schwingungen läßt sich dann die komplexe Rechnung anwenden, die für die Darstellung von Schwingungsvorgängen üblich ist. Die Voraussetzungen lassen sich experimentell einfach nachprüfen. Die zeitliche Abhängigkeit der Schubspannung wird in folgender Exponentialform eingeführt:

$$P = P_0 e^{j\omega t}. \tag{5}$$

Hierbei ist P_0 die maximale Schubspannung, $j = \sqrt{-1}$; ω die Kreisfrequenz der Schwingungen, f die Frequenz in Hertz (Schwingungen/sec). Da voraussetzungsgemäß $\dot{S}$ proportional P ist, muß auch $\dot{S}$ dieselbe zeitliche Abhängigkeit wie P besitzen. Das Exponentialglied läßt sich daher von beiden Seiten kürzen; es ergibt sich somit folgende Darstellung der Differentialgleichung (1), in welcher die Zeit nicht explizit vorkommt:

$$2\dot{\mathfrak{S}} = \mathfrak{P}\left(\frac{1}{\eta} + \frac{j\omega}{\gamma}\right). \tag{6}$$

Die Frakturbuchstaben bedeuten wie üblich Vektoren und bringen die zeitliche Abhängigkeit der Größen zum Ausdruck.

Nach dem Newtonschen Gesetz ist die Zähigkeit definiert als:

$$\eta = \frac{P}{2S} \tag{7}$$

entsprechend wird bei Schwingungsbeanspruchung der „Deformationswiderstand" $\mathfrak{Z}_d$ durch die analoge Beziehung definiert:

$$\mathfrak{Z}_d = \frac{\mathfrak{P}}{2\dot{\mathfrak{S}}}. \tag{8}$$

Aus dieser Ableitung ist ersichtlich, daß der eingeführte Deformationswiderstand eine formale, aber praktisch bequeme und anschauliche Umformung der Zustandsgleichung nach Weißenberg für den Fall der Proportionalität zwischen P und $\dot{S}$ ist. Diese Größe ist komplex und frequenzabhängig. Sie setzt sich für den Maxwellschen Körper aus den Materialkonstanten wie folgt zusammen:

$$\mathfrak{Z}_d = \frac{\eta}{1 + \omega^2\tau^2}(1 - j\omega\tau). \tag{9}$$

Hierbei ist $\tau = \frac{\eta}{\gamma}$ (Gleichung 4). Der Absolutwert von $\mathfrak{Z}_d$, der wie üblich Z_d bezeichnet sei, berechnet sich zu:

$$Z_d = \frac{\eta}{\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}}. \tag{10}$$

Der Einfachheit halber sei die dynamische Zähigkeit $\tilde{\eta}$ als der reelle Teil von $\mathfrak{Z}_d$ eingeführt[1])

$$\tilde{\eta} = \frac{\eta}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{11}$$

Aus den Gleichungen (9), (10), (11) ist zu entnehmen, daß die Größen $\tilde{\eta}$ und Z_d als Funktion des Wertes der Zähigkeit bei $\omega = 0$ und der dimensionslosen Größe $\omega\tau$ dargestellt werden können. Man kann in dem Sinne eine Verallgemeinerung vornehmen, daß ein Körper betrachtet wird, bei dem zwar bei Schwingungsbeanspruchung $\dot{S}$ proportional P ist, der aber im übrigen mit der Maxwellschen Gleichung nichts mehr zu tun hat. Es ist durchaus gegeben, auch in diesem Falle die dynamischen Größen $\tilde{\eta}$ und Z_d als Funktion von η_0 bei $\omega = 0$ (η_0) und der Größe $\omega\tau$ darzustellen. Dann hat die Größe τ nicht mehr die Bedeutung der „Relaxationszeit", sondern es wäre zweckmäßiger τ als „Zeitkonstante" zu bezeichnen. Gleichung (9), (10) und (11) würden dann allgemein lauten

$$\tilde{\eta} = \eta_0 \cdot f_1(\omega\tau), \tag{12}$$

$$Z_d = \eta_0 \cdot f_2(\omega\tau), \tag{13}$$

$$\mathfrak{Z}_d = \tilde{\eta} + j\sqrt{Z_d^2 - \tilde{\eta}^2}. \tag{14}$$

Allein aus Dimensionsgründen muß auch hierbei Gleichung (4) gelten, so daß aus der durch

1) In der nachfolgenden Ableitung ist gemäß den Theorien von Maxwell und Weißenberg der Einfluß der Masse unberücksichtigt geblieben. Während η und γ Eigenschaften des Volumelementes sind, ist die Massenwirkung stark von der Gestalt des jeweiligen Flüssigkeitsvolumens abhängig. Experimentell bedeutet die Nichtberücksichtigung der Massenwirkung, daß die Trägheitskräfte gegen die elastischen Kräfte und die Reibungskräfte im untersuchten Flüssigkeitsvolumen zu vernachlässigen sind. Dies könnte bei Verwendung von dünnen Flüssigkeitsschichten wohl der Fall sein. Ob aber diese Vernachlässigung gerade bei der Schwingungsbeanspruchung zulässig ist und ob dadurch experimentelle Störungen auftreten können, ist der Gegenstand einer demnächst folgenden Arbeit.

1) Vgl. dazu R. Eisenschitz u. W. Philippoff, Naturw. **21**, 527, 1933.

Schwingungsmessung gewonnenen Größe τ ein „Elastizitätsmodul" berechnet werden kann. Ob diese Rechnung einen physikalischen Sinn hat, muß durch andere unabhängige Methoden, z. B. durch den entsprechenden Fließversuch, nachgeprüft werden[1]).

Es sei darauf hingewiesen, daß es grundsätzlich möglich ist, aus dem experimentell ermittelten Verlauf der Relaxation die Frequenzabhängigkeit mit Hilfe von mathematischen Umformungen zu berechnen[2]), daß also der Schwingungsversuch dem Relaxationsversuch in dieser Hinsicht gleichwertig ist.

Als Grundlage für die gesamte theoretische Ableitung ist die Existenz von elastischen Kräften in der Flüssigkeit bzw. von aufgespeicherter Energie angenommen worden. Obwohl bei dem vorliegenden Versuchsmaterial nichts dieser Annahme widerspricht, muß man sich doch darüber im klaren sein, daß der strenge Beweis einer Elastizität nur durch die gleichzeitige Messung von zwei Frequenzabhängigkeiten (Z_d und $\tilde{\eta}$; Unterschied deutet auf das Vorhandensein einer elastischen Energie) oder durch den Nachweis von durch die Flüssigkeit allein bedingten Resonanzstellen (Massenwirkung!) erbracht werden kann, denn bei Kenntnis der Frequenzabhängigkeit von nur einer Funktion sind zwar Folgerungen für den gesamten Deformationswiderstand möglich, ein vollständiges Bild wird dabei aber nicht gewonnen.

Die experimentelle Aufgabe präzisiert sich nunmehr dahin, daß an Hand von Schwingungsversuchen der für ein Material gültige Deformationswiderstand (bzw. Z_d und $\tilde{\eta}$) zu ermitteln ist. Die nachfolgenden Versuche befassen sich mit der Entwicklung einer Methode zur Messung der dynamischen Zähigkeit zunächst von Zelllitlösungen, um die Übereinstimmung der aus den erwähnten Fließversuchen berechneten Relaxationszeiten bzw. Elastizitätsmodul mit den aus den Schwingungsversuchen ermittelten nachzuprüfen[3]).

1) Vgl. die von R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch l. c. durchgeführten Versuche.

2) Vgl. J. R. Carson, F. Ollendorff u. K. Pohlhausen, Elektrische Ausgleichsvorgänge und Operatorenrechnung. J. Springer, S. 26ff., 1929. Vgl. dazu noch W. Cauer, Die Verwirklichung von Wechselstromwiderständen vorgeschriebener Frequenzabhängigkeit, Arch. f. Elektrotechn. **17**, 335, 1926.

3) Eine Überschlagsrechnung hat gezeigt, daß bei den in Frage kommenden Umständen die von der Lösung günstigstenfalls bedingte elastische Kraft Größenordnungen kleiner als die Richtkraft des benutzten mechanischen Systems ist, so daß auf ihre unmittelbare Bestimmung zunächst verzichtet wurde, und deshalb nur die Untersuchung der Reibungskraft in Angriff genommen wurde.

Die Aufstellung der Zustandsgleichung bzw. des Deformationswiderstandes in geschlossener Form gibt noch keinen Aufschluß über den inneren Zusammenhang zwischen den Konstanten des Volumelementes. Es ist daher die nächste Aufgabe, an Hand der gefundenen Gesetzmäßigkeiten, eine „Ersatzschaltung" (vgl. R. K. Schofield u. G. W. Scott-Blair l. c.) für das betreffende Material anzugeben, aus der man die Verteilung von Zähigkeit und Elastizität und ihre gegenseitige Abhängigkeit ersehen kann. Dieses Verfahren wird z. B. in der Akustik verwendet, indem aus experimentell ermittelten Wirk- und Scheinwiderständen Schlüsse auf die Verteilung von Masse, Elastizität und Reibung im untersuchten System gemacht werden[1]).

Da die Relaxationszeit bzw. Zeitkonstante τ bei allen drei in Frage stehenden Meßmethoden auftritt, kann man sie auf verschiedenen voneinander unabhängigen Wegen bestimmen. Aus *Fließversuch, Relaxationsversuch, Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit* und *Frequenzabhängigkeit des Absolutwertes des Deformationswiderstandes* Z_d ergibt sich also ein vollständiges Bild des mechanischen Verhaltens des betreffenden Materials. Während aus dem Fließversuch γ nur unter bestimmten Annahmen zu berechnen ist, stellen der Relaxations- bzw. der Schwingungsversuch unmittelbarere Möglichkeiten zur Bestimmung dieser Größe dar, wobei dem Schwingungsversuch deshalb die größere Bedeutung zukommt, weil er die Bestimmung bei kleinen Werten von τ ($< 1''$) gestattet, die praktisch am häufigsten auftreten.

III. Entwicklung des Meßverfahrens[2]).

1. Spezielle Aufgabenstellung.

Es soll eine Methode entwickelt werden, die die absoluten Zähigkeiten von viskosen Flüssigkeiten bei Schwingungsbeanspruchung zu messen gestattet. Entsprechend der Forderung nach apparatunabhängigen Absolutwerten ist die Flüssigkeit in einer der Rechnung zugänglichen Form zu beanspruchen. Die in Frage kommenden Zähigkeiten betragen 10–1000 CGS, der Frequenzbereich bis etwa 1000 Hz entsprechend den von R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch[3]) ermittelten Relaxationszeiten.

2. Wahl der Methode.

Es wurde ein elektro-mechanisches System benutzt, in dem die Flüssigkeit mechanisch beansprucht und die Wirkungen elektrisch gemessen wurden.

1) W. Cauer, l. c.

2) Vgl. dazu die Dissertation von W. Philippoff, Technische Hochschule, Berlin, 1934.

3) R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, l. c.

Ebenso wie bei einem elektrischen Schwingungskreis besitzt auch ein schwingendes mechanisches System einen Blind-, Wirk- und Scheinwiderstand, wobei die gesuchte Flüssigkeitsreibung dem Wirkwiderstand entspricht. Da wie erwähnt, im vorliegenden Fall nur der Wirkwiderstand ermittelt werden soll, kann auf die Bestimmung der anderen Größen grundsätzlich verzichtet werden. Die Messung des Wirkwiderstandes erfolgt dann praktisch am besten bei der Messung in Resonanz, wenn der Blindwiderstand voraussetzungsgemäß verschwindet. Der Schwingungszustand ist dann allein durch die Messung des Wirkwiderstandes definiert.

Bei zu stationären[1]) Schwingungen angeregten Systemen kann man zwei Arten unterscheiden: Fremderregte und selbsterregte Systeme. Bei den fremderregten Systemen wird die Frequenz eines Schwingungserzeugers so weit geregelt, bis Resonanz mit der Eigenfrequenz des mechanischen Systems eingetreten ist (Abstimmung). Bei selbsterregten Systemen wird die Frequenz der Schwingungen von dem mechanischen System selbst gesteuert, so daß in erster Näherung das ganze Gebilde in der Frequenz der ungedämpften Eigenschwingung des mechanischen Systems schwingt (Selbsterregung). Durch geeignete Dimensionierung des elektrischen Systems kann man ein Schwingen genau in der Eigenfrequenz des mechanischen Systems erreichen (Resonanz). Es läßt sich zeigen, daß diese genaue Einstellung auf Resonanz bei der Selbsterregung bedeutend leichter als bei der fremderregten Methode herbeizuführen ist und außerdem gegen geringe Frequenzschwankungen — im Gegensatz zu der Fremderregung — unempfindlich ist.

Wir haben uns daher zu der Verwendung einer Resonanzmethode mit Selbsterregung entschlossen. Dies führt zu den schwingungstechnischen Aufgaben, die Theorie der selbsterregten mechanischen Schwingungen mit Hinsicht auf die quantitative Bestimmung des mechanischen Wirkwiderstandes zu erweitern und ein mechanisches System mit regelbarer Eigenfrequenz zu konstruieren.

3. Grundsätzliche Anordnung.

Im folgenden wird die Anordnung des benutzten selbsterregt schwingenden mechanischen Systems gegeben (Fig. 1).

Das System stimmt grundsätzlich mit der Schaltung von Stimmgabelgeneratoren überein, unterscheidet sich aber davon durch die bedeutend größere Leistung und durch die Möglichkeit, die mechanische Energie der Membran ohne Änderung der Schwingungsform nach außen abzugeben.

Das mechanische System, im folgenden Membran genannt, besteht aus einem Stahlband S, welches in der Mitte eine Eisenplatte trägt, damit die Masse im wesentlichen in der Mitte konzentriert ist. An der Platte ist die Nadel N befestigt. Führt das Band Transversalschwingungen aus, so schwingt die Nadel axial. Die Nadel taucht zentrisch in eine mit der Versuchsflüssigkeit gefüllte Kapillare K, die sich mittels Antrieb Z axial verschieben läßt. Die Membran ist zwischen den Schenkeln zweier Elektromagneten (P_1 und P_2) angebracht. Auf diesem befinden sich je zwei Gleich- und Wechselstromspulen in Reihenschaltung. Die Wechselstromspule W_1 ist über den Transformator T_1 mit der Anode der Röhre R verbunden, während die Spule W_2 über den Transformator T_2 am Gitter derselben Röhre liegt. Die durch die Bewegung der Membran im Felde der Elektromagneten in W_2 induzierte Spannung steuert die Röhre. Der Anodenstrom treibt durch das magnetische Feld von W_1 das mechanische System so an, daß stationäre Schwingungen entstehen.

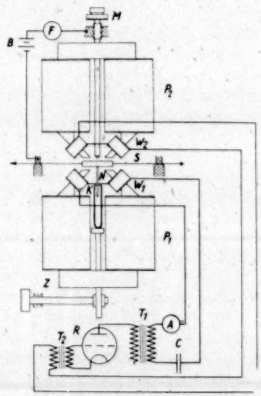


Fig. 1. Grundsätzliche Anordnung.

Der Anodenwechselstrom (treibende Strom) wird — nach Einstellung auf genaue Resonanz — am Instrument A gemessen und die Geschwindigkeit V des mechanischen Systems durch Messung von Frequenz und Amplitude der Schwingungen bestimmt. Die Amplituden werden dadurch ermittelt, daß beim Ausschlagen der Membran an der Mikrometerspindel M der mit dem Telephon F und der Batterie B gebildete Stromkreis geschlossen wird, was am Telephon festzustellen ist. Die Frequenz wird durch den subjektiven Vergleich mit der Tonhöhe einer geeichten Stimmpfeife ermittelt.

Die Einstellung auf genaue Resonanz erfolgt mittels des verstellbaren Kondensators C, die Regelung der Frequenz durch axiales Spannen des Bandes ähnlich wie bei einer gespannten Saite.

4. Theorie der Meßmethode.

Es wird im folgenden die Theorie des beschriebenen elektromechanischen Systems mit dem Ziel entwickelt, aus den meßbaren elektrischen und mechanischen Größen die Dämpfung W

[1]) Stationäre Schwingungen sind wegen der Möglichkeit einer Amplitudenabhängigkeit der Reibung erwünscht. Gedämpfte Schwingungen sind daher ungeeignet.

bzw. die Reibungskraft zu bestimmen[1]). Wie bereits in Abschnitt 2 angedeutet wurde, läuft dies auf die Bestimmung des mechanischen Wirkwiderstandes hinaus. Die Theorie ist auf den Differentialgleichungen des mechanischen und elektrischen Systems begründet. Bei der Aufstellung der Differentialgleichung des mechanischen Systems ist es notwendig, die Abhängigkeit der zu bestimmenden Reibungskraft von der Bewegung der Nadel zu erkennen. Es wird gemäß den vorangehenden Überlegungen vorausgesetzt, daß die Reibungskraft der Geschwindigkeit proportional ist.

Für das mechanische System gilt das Prinzip von d'Alembert in der bekannten Form

$$M \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + W \cdot \frac{dx}{dt} + Ex = P. \qquad (15)$$

Hierbei ist M die Masse des Systems in g, W die Dämpfung in dyn sec/cm, E die Richtkraft in dyn/cm, P die treibende Kraft in dyn und x die Auslenkung in cm.

Bei der gewählten elektromagnetischen Koppelung zwischen elektrischem und mechanischem System ist die Kraft P

$$P = A \cdot i. \qquad (16)$$

Hierbei ist i der Strom durch die Wechselstromspule, A im allgemeinen ein stromabhängiger Faktor.

Bei der elektromagnetischen Koppelung zwischen mechanischem und elektrischem System hängt der magnetische Fluß in der Spule W sowohl vom veränderlichen Strom i, als auch von der Auslenkung x des mechanischen Systems ab. Die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses ergibt sich also ganz allgemein als:

$$\frac{\partial \Phi(xi)}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial i} \cdot \frac{di}{dt} + \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt}. \qquad (17)$$

Es ist bewiesen worden[1]), daß

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = A \qquad (18)$$

wobei A die Größe aus Gleichung (16) ist. Das erste Glied der Gleichung (17) ist die vom veränderlichen Strom hervorgerufene Selbstinduktionsspannung. Durch Gleichung (16) und (18) ist die Koppelung eines mechanischen Systems mit einem elektrischen Stromkreis beschrieben.

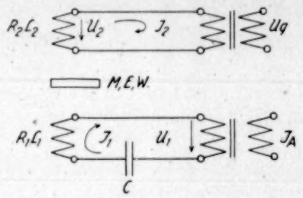


Fig. 2. Prinzipschaltbild der Anordnung.

Die in Frage kommenden elektrischen Stromkreise sind aus Fig. 2 ersichtlich. Für den Kreis 1 gilt der Kirchhoffsche Satz in der Form

$$\frac{1}{C}\int i_1 dt + R_1 i_1 + \frac{d\Phi_1}{dt} = U_1 \qquad (19)$$

während für Kreis 2 die entsprechende Gleichung lautet:

$$R_2 i_2 + \frac{d\Phi_2}{dt} = 0. \qquad (20)$$

Die ausgeführte Selbsterregung kommt dadurch zum Ausdruck, daß wir die an Kreis 1 angelegte Spannung als abhängig von der Geschwindigkeit des mechanischen Systems ansetzen:

$$U_1 = K \cdot \frac{dx}{dt}. \qquad (21)$$

Durch Zusammenfassung aller bisherigen Gleichungen ergibt sich das für das selbsterregte elektromechanische System gültige Gleichungssystem:

$$\frac{1}{C}\int i_1 dt + R_1 i_1 + L_1 \frac{di_1}{dt} + A_1 \frac{dx}{dt} = K \cdot \frac{dx}{dt} \qquad (22)$$

$$R_2 i_2 + L_2 \frac{di_2}{dt} + A_2 \frac{dx}{dt} = 0 \qquad (23)$$

$$M \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + W \cdot \frac{dx}{dt} + Ex = A_1 i_1 + A_2 i_2. \qquad (24)$$

Zur Lösung dieser Gleichungen wurden die üblichen Annahmen gemacht, deren Berechtigung nachträglich experimentell erwiesen wurde:

1. Annahme des stationären Zustandes.
2. Bewegung und Ströme sind sinusförmig.

1) W. H. Eccles, Proc. Phys. Soc. **31**, 269, 1919; D. Dye, Proc. Roy. Soc. **103**, 240, 1923; S. Butterworth, Proc. Phys. Soc. **38**, 345, 1925; T. G. Hodgkinson, Proc. Phys. Soc. **38**, 24, 1925; Y. Watanabe, Jahrb. drahtl. Telegraph. u. Telef. **32**, 116, 1928; C. H. Becker, Ann. d. Phys. (5) **10**, 533, 1931; F. Aigner, Unterwasserschalltechnik. Berlin 1922; W. Hähnle, Wiss. Veröff. Siemens Konz. XI, H. 1, 1, 1932.

1) H. Poincaré, L'Eclairage Electrique **20**, 221, 1907.

3. Die mechanischen Größen M, W, E und A sind amplitudenabhängig und in einem kleinen Bereich frequenzunabhängig.
4. Alle elektrischen Schaltelemente sind konstant.
5. Die Rückkoppelung der Stromkreise erfolgt ausschließlich durch das mechanische System.

Unter diesen Voraussetzungen läßt sich das Gleichungssystem durch Anwendung der komplexen Rechnung lösen. Die oben angeführte besondere Annahme über die ausgeführte Schaltung der Stromkreise soll nicht mehr bestehen: Die Stromkreise können beliebige Netzwerke von konstanten Schaltelementen sein. Es wird mit dem komplexen Operator $\mathfrak{Z}$ gerechnet, den man für jeden speziellen Fall nach bekannten Regeln ermitteln kann. Außerdem ist die angeführte Rechnung unabhängig davon, ob sich zwischen Gitter- und Anodenkreis, die mit dem mechanischen System gekoppelt sind, mehr als eine Röhre befindet. Denn es ist für die nachfolgenden Überlegungen belanglos, daß dann der im allgemeinen komplexe Faktor K eine etwas andere Form annimmt. Die abgeleitete Theorie gilt also auch für den Fall, daß die Schwingungen durch Zwischenschaltung eines mehrstufigen Verstärkers aufrechterhalten werden.

Entsprechend den Operatoren der elektrischen Stromkreise wird der mechanische Scheinwiderstand vermöge folgender Beziehung eingeführt:

$$\mathfrak{Z}_m \cdot \mathfrak{B} = \mathfrak{P}$$
$$\mathfrak{Z}_m = W + jB = W + j\left(\omega M - \frac{E}{\omega}\right). \qquad (25)$$

In dieser Beziehung ist auch die oben erwähnte Möglichkeit von Schein- und Wirkwiderständen bei mechanischen Schwingungen zum Ausdruck gebracht. Wird das vorangehende Gleichungssystem [Gleichung (22) bis (24)] unter Berücksichtigung der gemachten Annahmen umgeformt, so ergibt sich:

$$\mathfrak{Z}_1 \mathfrak{J}_1 + (A_1 - \mathfrak{K})\mathfrak{B} = 0, \qquad (26)$$
$$\mathfrak{Z}_2 \mathfrak{J}_2 + A_2 \mathfrak{B} = 0, \qquad (27)$$
$$\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{Z}_m = A_1 \mathfrak{J}_1 + A_2 \mathfrak{J}_2. \qquad (28)$$

Unter Elimination des Stromes $\mathfrak{J}_2$ ergibt sich:

$$\mathfrak{B} = \left(\mathfrak{Z}_m + \frac{A_2^2}{\mathfrak{Z}_2}\right) = A_1 \mathfrak{J}_1, \qquad (29)$$
$$\mathfrak{B}(\mathfrak{K} - A_1) = \mathfrak{Z}_1 \mathfrak{J}_1. \qquad (30)$$

Es ist ersichtlich, daß ein Strom $\mathfrak{J}_2$ im Gitterkreis sich im Auftreten eines Zusatzgliedes äußert. Zur Vereinfachung der folgenden Ausführungen wird dieses Zusatzglied, das nach einer genaueren Berechnung bei den Messungen nicht stört, vernachlässigt.

Die gesuchte Größe W, in $\mathfrak{Z}_m$ einbegriffen, kommt nur in Gleichung (29) vor und ist durch sie vollkommen bestimmt. Wenn $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{B}$ sowie der Phasenwinkel zwischen diesen Größen bekannt wären, wäre die Aufgabe gelöst. Um die experimentell nicht einfache Messung des Phasenwinkels zu umgehen, stellen wir entsprechend der vorausgesetzten Verwendung einer Resonanzmethode folgende Überlegung an.

Gleichung (29) und (30) stellen formal ein homogenes Gleichungssystem für die unbekannten $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{B}$ dar. Sind die Gleichungen lösbar, muß die Koeffizientendeterminante verschwinden:

$$\mathfrak{Z}_m = \frac{A_1(\mathfrak{K} - A_1)}{\mathfrak{Z}_1} \qquad (31)$$

Gleichung (25) stellt die Gleichgewichtsbedingung für das elektromechanische System dar.

Alle Größen dieser Gleichung hängen noch von der zunächst unbekannten Kreisfrequenz ω der erregten Schwingung ab. Wie bereits bewiesen ist[1]), erhält man die sich einstellende Frequenz im wesentlichen aus den imaginären Teilen von Gleichung (31). Die reellen Teile der Gleichung ergeben die sich einstellende Amplitude der Schwingungen. Danach formt sich Gleichung (31) um zu:

$$W + Bj = E + Dj, \qquad (32)$$

hierbei bedeutet W die Dämpfung,

$$B = \omega M - \frac{E}{\omega}, \quad E = \left[\frac{A_1(\mathfrak{K} - A_1)}{\mathfrak{Z}_1}\right]_{\text{reell}},$$
$$D = \left[\frac{A_1(\mathfrak{K} - A_1)}{\mathfrak{Z}_1}\right]_{\text{imag.}}.$$

Voraussetzungsgemäß ist W in einem kleinen Frequenzbereich konstant. Ebenso ergibt sich aus Gleichung (29) unter Vernachlässigung des Gitterstromes

$$\frac{A_1 I_1}{V} = \sqrt{W^2 + B^2} \qquad (33)$$

wie üblich bezeichnen I_1 und V die Effektivwerte von $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{B}$.

Der Kondensator C kann nunmehr geregelt werden. Dadurch ändert sich D. Es wird vorausgesetzt, daß die ausgeführte Schaltung gestattet, den Phasenwinkel φ von $\mathfrak{J}_1$ stetig voreilend oder nacheilend beliebig einzustellen. Dann kann auch der Zustand der Phasenreinheit der rechten

1) H. Barkhausen, Die Elektronenröhren, 2, 68 ff. Leipzig 1925.

Seite von Gleichung (32) eingestellt werden ($D = 0$).

Die Größe D wird geregelt und gleichzeitig die Größe $A_1 I_1/V$ beobachtet bzw. der Strom I_1 gemessen bei konstantem V. Wenn $D = 0$, muß entsprechend Gleichung (32) auch $B = 0$ sein. Dies bedeutet, wie aus Gleichung (33) unmittelbar hervorgeht, ein Minimum von I_1, da W als konstant angenommen wurde. Während der Regelung muß sich die Frequenz der Schwingungen in der Weise ändern, wie es durch den Ausdruck B bzw. D gegeben ist[1]). Durch diese Änderung der Frequenz ist das Verschwinden von B bei $\varphi = 0$ erklärlich.

Den eingestellten Zustand bezeichnet man als „phasenreine Rückkopplung". Es ist besonders hervorzuheben, daß sich nichts über den Verlauf I_1 oder V mit der Phase voraussagen läßt, sondern lediglich nur etwas über den Verlauf ihres Quotienten.

Im Falle des Minimums von I_1 als Funktion der Kondensatorstellung bei konstanter Geschwindigkeit gilt die Beziehung

$$A_1 I_1 = W \cdot V. \tag{34}$$

In diesem Falle ist also die treibende Kraft $A_1 I_1$ genau gleich der Reibungskraft (Resonanz!). Es kommt, wie ersichtlich, nur eine Proportionalitätskonstante A_1 vor, die sich leicht experimentell ermitteln läßt, so daß also W absolut in CGS bestimmt werden kann.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß etwaige elektrische Verluste in der Antriebspule (in $\mathfrak{Z}_1$ einbegriffen) in der Schlußformel nicht vorkommen, so daß das Resultat von den elektrischen Verlusten unabhängig ist.

Aus dem Vorangehenden läßt sich folgende Meßvorschrift für die Ermittelung der Reibungskraft ableiten. Es wird die Phasenlage zwischen treibendem Strom und Geschwindigkeit durch Verstellen des Kondensators C geändert. Dabei wird durch entsprechende Regelung der Anodenspannung V konstant gehalten. Man wählt diejenige Kondensatorstellung aus, bei der unter diesen Bedingungen I ein Minimum hat, und liest die entsprechende Stromstärke ab. Nach Gleichung (34) erhält man dann die Reibungskraft durch Multiplizieren mit einer Apparatkonstanten A_1.

Da die entwickelte Theorie auf mehreren Voraussetzungen begründet ist, deren Gültigkeit einer experimentellen Nachprüfung bedarf, sollen diejenigen Versuche aufgeführt werden, die diese Kontrolle ermöglichen:

1. Prüfung, ob Schwingungszustand sinusförmig und stationär.
2. Prüfung, ob I_1 und V einander proportional.
3. Prüfung auf Existenz eines Minimums im Strom bei Regelung der Phase mit konstanter Geschwindigkeit.
4. Messungen an Flüssigkeiten von bekannter frequenzunabhängiger Zähigkeit.

5. Die hydrodynamische Rechnung.

Die Aufgabe des vorliegenden Abschnittes ist die Aufstellung des Zusammenhanges zwischen der Reibungskraft und den Materialkonstanten der Flüssigkeit. Es wird lediglich der einfachste Fall einer gewöhnlichen zähen Flüssigkeit untersucht. Die Aufgabe besteht in der Berechnung der Abhängigkeit der Reibungskraft von der Geschwindigkeit. Man betrachtet die axialen Schwingungen eines unendlich langen kreiszylindrischen Stabes in einer konzentrischen unendlich langen Röhre und setze voraus, daß die instationäre Strömung der Flüssigkeit laminar ist (quasistationärer Zustand). Diese Anordnung ist bereits für die Bestimmung der Zähigkeiten von festen Körpern (Pech und Siegellack) benutzt worden[1]).

Bei laminarer Strömung gilt das Newtonsche Reibungsgesetz

$$\eta = \frac{P}{\frac{\partial v}{\partial n}}. \tag{7}$$

darin bedeutet P die Schubspannung, η die Zähigkeit und $\frac{\partial v}{\partial n}$ den Geschwindigkeitsgradienten. Wird vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit an der Nadel und an der Rohrwand haftet und daß die Strömung unabhängig von der Zylinderlänge

1) Der genaue Ausdruck für die sich einstellende Kreisfrequenz ω lautet:

$$\omega = \sqrt{\frac{E}{M}} \cdot \sqrt{1 + \frac{A_2^2}{E L_2} \cos^2\delta \left(-a \operatorname{tg}\varphi + \sqrt{1 + a^2 \operatorname{tg}^2\varphi}\right)},$$

wobei R_2 Widerstand, L_2 Induktivität des Gitterkreises, δ = Fehlwinkel des Eingangstransformators

$$a = \frac{1}{2} \cdot \frac{W + \frac{A_2^2}{R_2} \cdot \sin^2\delta}{\sqrt{M\left(E + \frac{A_2^2}{L_2}\cos^2\delta\right)}}.$$

Eine strenge Durchrechnung der Verhältnisse wird in einer besonderen Abhandlung veröffentlicht; W. Philippoff, Elektr. Nachrichtentechnik, **11**, 310, 1934.

1) A. Pochettino, Nuovo Cimento **8**, 77, 1914; M. Segel, Physik. Zeitschr. **4**, 493, 1903.

(unendlich lange Zylinder!) ist, dann ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung

$$V = V_{\max} \cdot \frac{\ln \frac{r_a}{r}}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \qquad (35)$$

und ebenso die Dämpfung W zu

$$W = \frac{2\pi L \eta}{\ln \frac{r_a}{r_i}}. \qquad (36)$$

Weiterhin ist der Einfluß der ungenauen Zentrierung des inneren Zylinders in bezug auf den äußeren untersucht worden. Das Ergebnis lautet:

$$W' = W\left(1 + 1{,}25\left(\frac{e}{r_a}\right)^2\right), \qquad (37)$$

wobei W die für den konzentrischen Fall berechnete Dämpfung, e die Exzentrizität ist. Wie ersichtlich, ist der entstandene Fehler nur klein (bei $e/r_a = 10$ Proz. nur 1,25 Proz.), so daß das Ergebnis von einer sehr genauen Zentrierung unabhängig ist.

Entsprechend Gleichung (35) kommt es im Falle der angewendeten konzentrischen Zylinder auf den Log des Radiusverhältnisses an, während bei Durchflußviskosimetern eine Abhängigkeit von der vierten Potenz des Radius gilt (Hagen-Poiseuillesches Gesetz). Daraus folgt, daß das Meßergebnis auch von der genauen Kenntnis der Radien unabhängig ist.

6. Das elektromechanische System.

Die Anforderungen an das mechanische System sind folgende:

Es soll ein mechanisches System entwickelt werden, das als System eines Freiheitsgrades schwingt, dessen Eigenschwingung in weiten Grenzen variiert werden kann und das Energie nach außen abgeben kann, ohne seine Schwingungsform dabei zu ändern.

Wie oben mitgeteilt, besteht das gewählte mechanische System aus einem Stahlband, das in der Mitte so weit verstärkt wurde, daß eine zentral gelagerte starre Masse angenommen werden kann. Dadurch wird eine Trennung von Masse und Elastizität erreicht, wie es für ein System mit einem Freiheitsgrad notwendig ist. Das Band wird in der Längsrichtung gespannt und ändert seine Eigenfrequenz wie eine gespannte Saite. Die Dämpfung des Systems wird durch die angebrachte Nadel bewirkt, die in der mit Flüssigkeit gefüllten Kapillare schwingt. Steht die zentrale starre Masse unter dem Einfluß der Eigensteifigkeit und unter dem Einfluß des Längszuges, so gilt, wie man leicht nachweisen kann, für das in Frage stehende mechanische System folgender Ausdruck für die Eigenfrequenz:

$$\omega^2 = \frac{1}{M}\left[2E \cdot b\left(\left(\frac{\delta}{a}\right)^3 + \frac{\sigma}{E}\left(\frac{\delta}{a}\right)\right) - E_m\right]. \qquad (38)$$

Dabei ist M die wirksame Masse des Systems in g (zentrale Masse + mitschwingende Bandmasse), E der Elastizitätsmodul (für Stahl $E = 2{,}1 \cdot 10^{12}$ dyn/cm²), b die Bandbreite in cm, δ die Bandstärke in cm, a die Länge zwischen Einspannung und Masse in cm, σ die Zugspannung in dyn/cm², E_m die durch das Vorhandensein der Magnete bedingte „magnetische Elastizität" in dyn/cm.

Auf Grund von Gleichung (39) ist der aus Fig. 4 ersichtliche Verlauf der Eigenfrequenz für die beiden benutzten Membranen in Abhängigkeit vom Längszug aufgezeichnet. Es ist ersichtlich, daß der gesamte Bereich von 0 bis 650 Hz bestrichen werden kann (praktisch etwa 30 bis 630 Hz). Hierbei sind auch die Zugspannungen im Bande zu entnehmen, die sich in zulässigen Grenzen (für kaltgezogenen Stahl) bewegen. Die experimentellen Ergebnisse bezüglich der kleinsten Eigenfrequenz und des Regelbereiches stimmen mit den berechneten Werten gut überein.

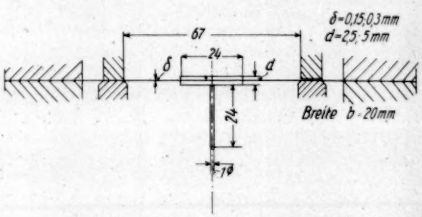


Fig. 3. Schwingungssystem (Membran).

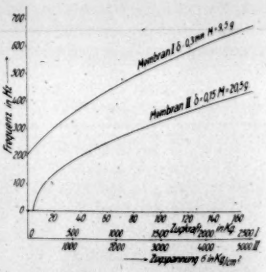


Fig. 4. Regelbereich der Membranen.

Betrachten wir jetzt den früher eingeführten konstanten Faktor A, so läßt sich auf Grund der

Maxwellschen Formel für die Tragfähigkeit eines Elektromagneten folgendes ableiten:

$$A = \frac{1}{4\pi n} \cdot \mathfrak{B} \cdot L \cdot 10^5 \text{ dyn/mA}. \qquad (39)$$

Dabei ist n die Windungszahl der Spule, $\mathfrak{B}$ die Luftspaltinduktion in Gauß, L die Induktivität der Spule in Henry, durch welche der treibende Strom fließt. Da, wie man ohne weiteres sieht, n und $\mathfrak{B}$ konstant sind, besteht die Prüfung der Abhängigkeit von A vom Strom lediglich in einer Prüfung der Stromabhängigkeit von L.

In entsprechender Weise ist der Ausdruck für die „magnetische Elastizität E_m" gewonnen worden

$$E_m = \frac{Q\mathfrak{B}^2}{2\pi\delta} \text{ dyn/cm}. \qquad (40)$$

Hierbei ist Q der Luftspaltquerschnitt, δ der Luftspalt. Beide Größen lassen sich durch passende Annahmen berechnen oder auch experimentell ermitteln. Eine Durchrechnung sehr verschiedener, im einzelnen hier nicht wiederzugebender Versuchsergebnisse hat übereinstimmend ergeben, daß im ausgeführten Falle die Werte gelten: $\mathfrak{B} = 4120$ Gauß; $L = 0{,}52$ Henry; $A = 2670$ dyn/mA, $n = 6400$ Windungen; $E_m = 6{,}85 \cdot 10^6$ dyn/cm; $Q = 1{,}0$ cm²; $\delta = 0{,}4$ cm.

7. Die praktische Ausführung der Meßmethode.

Die genaue Durchrechnung[1]) der Verhältnisse in der Resonanzstellung liefert die Beziehung

$$A_1 I_1 = W \cdot V + V \cdot \frac{A_2^2}{R_2} \cdot \sin^2\delta. \qquad (41)$$

Darin ist R_2 der Widerstand des Gitterkreises und δ der „Fehlwinkel" des Eingangstransformators. Dies bedeutet, daß die Dämpfung W nur zusammen mit einem Anteil der Gitterkreisverluste zu bestimmen ist. Diese Gitterkreisverluste könnten einen systematischen Fehler in den Messungen hervorrufen und außerdem auch eine Frequenzabhängigkeit vortäuschen. Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, nicht die gesamte mechanische Dämpfung W, sondern nur eine Änderung dW zu bestimmen, die bei der Änderung dL der Eintauchtiefe auftritt. Zur Messung von W ist dann dW durch meßbare Größen darzustellen. Zu diesem Zweck wird das totale Differential von Gleichung (41) gebildet, wobei angenommen wird, daß entgegen der früheren Annahme nicht die Geschwindigkeit V, sondern die Amplitude x während der Messung konstant bleibt, was praktisch auf dasselbe hinausläuft:

$$\frac{A_1 dI_1}{V} = dW + \frac{d\omega}{\omega}\left(W - \frac{A_2^2}{R_2}\sin^2\delta\cos 2\delta\right). \qquad (42)$$

1) Vgl. Fußnote S. 891, Sp. 1 und Gleichung (29).

Die Frequenzänderung $\frac{d\omega}{\omega}$ ist durch die mitschwingende Flüssigkeitsmasse bedingt, sie ist zähigkeitsunabhängig und beträgt, wie eine hier nicht näher angegebene Rechnung ergab, etwa 0,03 Proz. Sie kann daher vernachlässigt werden, so daß mit der vereinfachten Gleichung (43) gerechnet werden kann.

$$A_1 dI_1 = V dW. \qquad (43)$$

Die mechanische Dämpfung W wird in folgende Teile zerlegt:

W = Leerlaufdämpfung + Flüssigkeitsdämpfung.

Aus entsprechenden Versuchen geht hervor, daß die Leerlaufdämpfung geschwindigkeitsunabhängig ist. Die Flüssigkeitsreibung setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen: Stirnwiderstand der Nadel, Kapillareinflüsse an der Eintauchstelle, Wirbelverluste, Verluste infolge laminarer Strömung bei unendlich langen Zylindern.

Für die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdämpfung von der Eintauchtiefe L ergibt sich ohne weiteres, daß die drei ersten Komponenten im wesentlichen konstant sind, während sich nur die letzte Komponente proportional der Eintauchtiefe ändert. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die der Rechnung zugrunde gelegte laminare Strömung von den störenden Einflüssen zu trennen. Wie im experimentellen Teil wiedergegeben ist, besteht tatsächlich eine lineare Abhängigkeit von Reibungskraft und Eintauchtiefe von etwa 1 cm an. Bestimmt man daher die Differenz der Reibungskraft zwischen 1 und 2 cm Eintauchtiefe, so ergibt sich die Reibungskraft für 1 cm bei der gewünschten laminaren Strömung. Damit ist die eingangs gemachte Voraussetzung über die Bestimmung des Dämpfungszuwachses dW begründet und außerdem dem Teile der gestellten Aufgabe genügt, der die Bestimmung von Materialkonstanten verlangt, die unabhängig von der Apparatur sind[1]).

Für die Ableitung der Gebrauchsformel, die bei der Auswertung der Meßergebnisse verwendet worden ist, ergibt sich zunächst aus Gleichung (43)

$$dW = \frac{A_1 dI_1}{V}. \qquad (43)$$

Aus der hydrodynamischen Rechnung geht hervor

$$dW = \frac{2\pi d L \eta}{\ln \frac{r_a}{r_i}}, \qquad (36)$$

bei Sinusschwingungen ergibt sich die effektive Geschwindigkeit aus Messungen von Maximalamplituden und Frequenz (f) zu

$$V = \frac{2\pi}{\sqrt{2}} f \cdot x.$$

Der Strom I_1 wird in effektiven Einheiten gemessen: 1 Skt = a mA; die Amplituden x in Skt; 1 Skt = 0,0005 cm; die Frequenz f in Hz.

1) Vgl. dazu G. F. C. Searle, Proc. Cambr. Phil. Soc. **16**, 600, 1912; E. G. Richardson, Koll. Zeitschr. **65**, 32, 1933.

Daraus ergibt sich die Zähigkeit zu[1])

$$\eta = \left[A_1 \frac{\ln \frac{r_a}{r_i} \cdot a}{2\pi^2 \sqrt{2 \cdot x\, dL}} \right] \cdot \frac{dI_1}{f}. \qquad (44)$$

Die Größe A wird durch Eichung mit Gleichstrom und Gewichten in dyn/mA$_{max}$ bestimmt[2]). Die Eintauchtiefenänderung dL ist eine Apparatkonstante = 1 cm. Wird außerdem als Bezugsamplitude noch die Amplitude von 30 Skt angenommen, bei der die Stromänderungen dI_1 bestimmt werden, dann ergibt sich schließlich:

$$\eta = K \cdot \frac{dI_1}{f} \qquad (45)$$

Aus Gleichung (45) berechnet sich die Konstante K zu

$$K = 1{,}655 \text{ A a}. \qquad (46)$$

Die Grenze der Brauchbarkeit der Methode nach kleinen Zähigkeiten hin liegt in der Genauigkeit der Bestimmung der Stromänderung dI_1 und beträgt bei kleinen Frequenzen (50 Hz) etwa 10 CGS bei hohen Frequenzen (600 Hz) etwa 1 CGS. In Richtung großer Zähigkeiten kann man bis etwa 1000 CGS messen, doch ist die Bestimmung dieser Grenze schwierig, da es an zuverlässigen frequenzunabhängigen Stoffen hoher Zähigkeit fehlt.

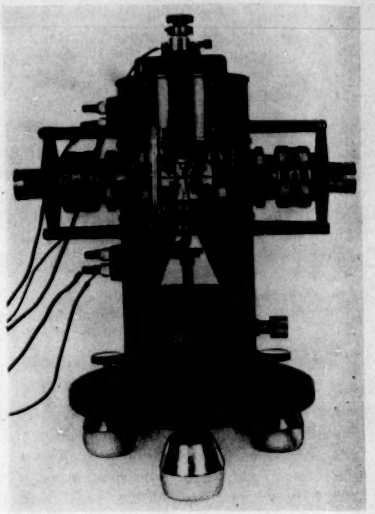


Fig. 5. Außenansicht des Apparates.

8. Konstruktive Durchführung.

a) Mechanischer Teil.

Die Gesamtanordnung ist aus Fig. 5 und 6 zu ersehen[3]). Der Hauptteil, die Membran (vgl. Fig. 3), die das eigentliche Schwingungssystem darstellt, besteht aus einem Streifen Bandstahl von etwa 140 kg/cm² Festigkeit. Auf dem Bande sind 1-mm-Eisenplättchen aufgenietet. Auf einer der Eisenplatten ist die 24 mm lange Nadel aus 1 mm starkem Silberstahl hart aufgelötet, deren Spitze zu einem 90°-Konus abgedreht ist. Eine zweite Membran zur Verwendung bei kleinen Frequenzen hat eine Stärke von nur 0,15 mm mit außerdem noch vergrößerter zentraler Masse (24 g gegen 9,5 g bei der ersten Membran).

Um eine definierte Länge des schwingenden Systems zu erhalten, ist das Band über die Stege St geführt und auf ihnen durch die verstellbaren Teile K fest aufgepreßt. Die Enden des Bandes sind in der Klemmvorrichtung eingespannt. Wichtig ist, daß die Einspannung vollkommen gleichmäßig über den Bandquerschnitt erfolgt und daß der Zug in der Bandachse ausgeübt wird.

Um den zu kleinen Reibungskoeffizienten von Stahl/Stahl zu vergrößern, sind die Bandenden verzinnt. Um die Reibung in den Backen noch zu vergrößern, ist deren Innenfläche gezahnt. Das Band wird gespannt, indem die Klemmvorrichtungen durch die Muttern M auseinandergezogen werden. Die Auflagefläche von Konus I und Mutter M ist kugelig ausgeführt, damit der Zug in Richtung der Bandachse ausgeübt werden kann.

Die Muttern M sind durch die Ringe F feststellbar. Um eine Mitnahme der Backen bei der Drehung der Muttern zu verhindern, sind diese vorn und hinten durch besondere Vorrichtungen gehalten.

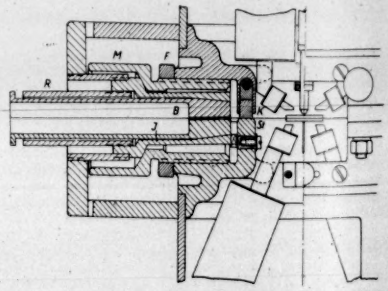


Fig. 6. Schnitt durch die Membrane und ihre Einspannung.

Das Gehäuse ist durch die Muttern geteilt. Durch einen Ringmutterschlüssel läßt sich mit Hilfe der Muttern auf das Band ein Zug ausüben, der bis zum Zerreißen des Bandes gesteigert werden kann. Die Zugfestigkeit des Bandes ist etwa 900 kg.

---

1) Vgl. R. Eisenschitz u. W. Philippoff l. c.

2) Es ist bekannt, daß die Permeabilität in diesem Frequenzbereiche frequenzunabhängig ist.

3) Der Apparat ist nach Konstruktionszeichnungen des Verfassers in der Institutswerkstatt unter Leitung von Mechanikermeister L. Gille ausgeführt worden.

Die Muttern sitzen in dem aus Rotguß ausgeführten Gehäuse. Das Gehäuse ist durch ein zwischengesetztes Rohrstück mit aufgewalztem Flansch zum Unterteil ausgebildet, in dem sich der Anodenmagnet mit den Gleich- und Wechselstromwicklungen befindet. Zwischen den Schenkeln ist der durch Trieb bewegliche Tisch angeordnet, dessen Stellung an einer am Knopf angebrachten Teilung erkennbar ist. Unterhalb der Nadel befindet sich die Klemmvorrichtung für das U-förmige Flüssigkeitsröhrchen (Fig. 7). Die Zentrierung des Röhrchens zu der Nadel erfolgt in der einen Richtung des Bandes durch die Muttern M, in der anderen durch die erwähnte Klemmvorrichtung.

Im Oberteil des Apparates befindet sich der Gittermagnet mit seinen zwei Wicklungen und die Meßspindel. Diese Spindel trägt ein Feingewinde

Fig. 7. Röhrchen für die Versuchsflüssigkeit.

von 0,5 - 10 mm und ist in eine Mutter aus Messing von 40 mm Länge eingeschraubt. Dadurch wird eine einwandfreie Führung der Spindel gewährleistet. Außerdem ist die Spindel in der Mutter festzuklemmen. Am anderen Ende befindet sich eine in 100 Teile geteilte Trommel. Jeder Teilstrich dieser Trommel entspricht also 0,0005 cm oder 5 μ. Das Anschlagen der Membran an der Meßspindel wird, wie schon erwähnt, dadurch bemerkbar gemacht, daß an die Meßspindel unter Zwischenschaltung eines Telephons eine kleine Spannung gegen das geerdete Gehäuse gelegt wird. Diese Spannung wird derselben Batterie entnommen, die die Erregerströme für die Magnete liefert. Die Genauigkeit der Bestimmung des Anschlages beträgt etwa 0,2 skT entsprechend 1 μ.

Der ganze Apparat steht auf Gummibällen, um ihn in mechanischer Hinsicht vom Tische zu isolieren. Das Gewicht des Apparates beträgt etwa 15 kg. Die 8 Spulen des Apparates sind an zwei Klemmbrettern herausgeführt und durch Steckanschlüsse mit dem Generator verbunden.

b) Elektrischer Teil.

Die Schaltung ist in Fig. 8 wiedergegeben. Die in der Wechselstromspule W_2 induzierte Spannung wird durch den Transformator T_2 1:10 transformiert und dem Gitter der Röhre R zugeführt. Gewählt wurde die Telefunken-Kraftpenthode RES 664d, mit folgenden angegebenen Werten:

$$E_h = 4\ \text{V};\quad E = 400\ \text{V};\quad S = 3{,}5\ \text{mA/V};$$
$$D = 0{,}9\ \text{Proz.};\quad I_h = 0{,}6\ \text{A};\quad E_{SG} = 250\ \text{V};$$
$$R_I = 25000\ \text{Ohm};\quad N_v = 12\ \text{W}.$$

Die Gittervorspannung wird einer 30-V-Trokkenbatterie (B) entnommen. Die Regelung der Gittervorspannung erfolgt durch ein Potentiometer R_{IV} das durch einen Kondensator überbrückt wird. Die Heizspannung sowie die Erregerspannung für die Feldmagnete wurden der Hausbatterie von 10 V entnommen, während die Anodenspannung von einem Anodenspannungsgerät geliefert wurde. Die Anode wird durch den Anodentransformator T_1 und das Milliamperemeter bis 50 mA (A_1) an die Anodenspannung angeschlossen. Die Regelung der Anodenspannung erfolgt durch kombinierte Potentiometer und Reihenschaltung, welche eine feinfühlige Regelung in einem großen Spannungsbereich bei genügender Leistung gewährleistet.

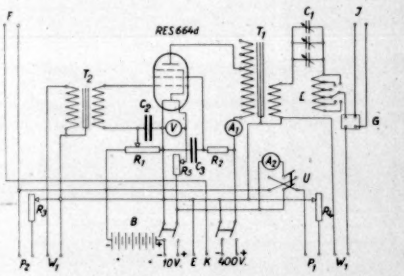


Fig. 8. Schaltung des elektrischen Teiles.

Die Sekundärseite des Ausgangstransformators T_1 ist über die Kondensatordekaden, die Zusatzspulen (Induktivität insgesamt etwa 2 Henry) und das Meßinstrument an die Spule W_1 angeschlossen. Das Meßinstrument G ist ein 10-Ohm-Instrument bis 4,5 mA, das mittels eines Kupferoxydulgleichrichters in Graetz-Schaltung mit geeigneten Nebenschlüssen für die Messung der Tonfrequenzen brauchbar gemacht wurde.

Die Meßanordnung wurde im betriebsfertigen Zustand mittels eines Präzisions-Hitzdraht-Milliamperemeters geeicht.

Die Erregung der Feldmagnete P_1, P_2 erfolgt von derselben Spannungsquelle, welche für die Heizung der Röhre verwendet wird. Das Amperemeter A_2 wird so geschaltet, daß es wahlweise in die Stromkreise von beiden Magneten gelegt werden kann. Die Erregerströme betragen 1,5 bzw. 1,9 A.

Die Magnetkerne sind aus hochlegiertem (4 Proz. *Si*) Transformatorenblech von 0,35 mm Stärke aufgebaut.

Die Wechselstromspulen sind normale Lautsprecherspulen von 3200 Windungen und 1000 Ω Widerstand. Die Feldspulen sind auf Hartpapierkörpern aufgewickelt und besitzen je 600 Windungen aus 1,30 mm Lackdraht. Durch den niedrigen Widerstand, der für das Spulenpaar nur 2 Ohm beträgt, ist der Anschluß an eine Akkumulatorenbatterie ermöglicht.

Es sei bemerkt, daß sämtliche Stromkreise, Batterien und der Apparat selbst geerdet sind, da anderenfalls sehr leicht „wilde" Schwingungen auftreten, besonders im Ausgangstransformator. Es ist wichtig, daß nur ein Instrument, nämlich das Wechselstrommilliamperemeter, absolut geeicht sein muß. Die Kapazitäten werden nur zur Einstellung des Minimums gebraucht, ihre absolute Größe, sowie die Größe der Zusatzspulen ist belanglos.

9. Experimentelle Prüfung der Brauchbarkeit der Methode.

Auf S. 889 sind eine Anzahl Annahmen gemacht worden, die nunmehr experimentell nachzuprüfen sind.

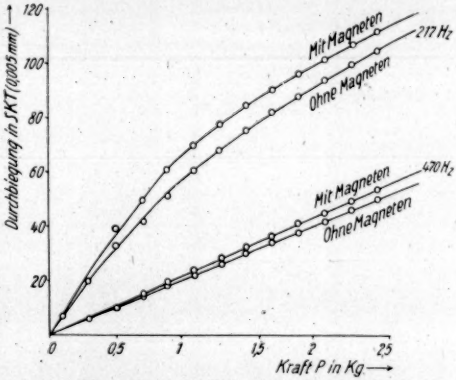


Fig. 9. Statische Eichung der Membran.

Die Existenz von stationären Schwingungen wird dadurch erwiesen, daß der Anodenstrom mit Hilfe eines Schleifenoszillographen aufgenommen wird. Die Oszillogramme zeigen, daß die gemachte Voraussetzung zutrifft. Die weitere Voraussetzung einer Konstanz der Größen M und E wird durch einen statischen Versuch geprüft, bei dem die Durchbiegung der Membran bei Belastung mit Gewichten gemessen wird[1]).

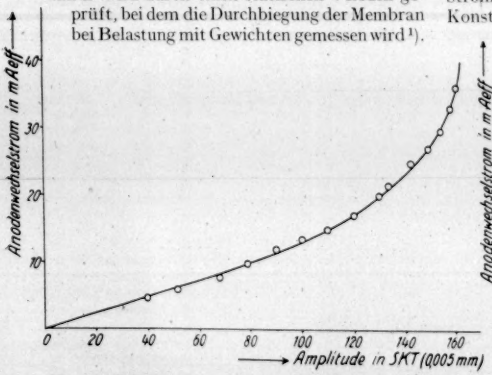


Fig. 10. Selbsterregtes Schwingen in Luft, Amplitudenabhängigkeit der Reibungskraft.

Das Versuchsergebnis ist in Fig. 9 wiedergegeben. Daraus ergibt sich, daß Proportionalität zwischen Durchbiegung und Kraft bis etwa 60 Skt gewährleistet ist.

Weiterhin ist die Abhängigkeit des Stromes I_1 von der Amplitude beim selbsterregten Schwingen untersucht worden. Auch hier gilt Proportionalität bis etwa 80 Skt (Fig. 10). Bei sämtlichen Messungen sind niemals größere Abweichungen von der geradlinigen Abhängigkeit festgestellt worden.

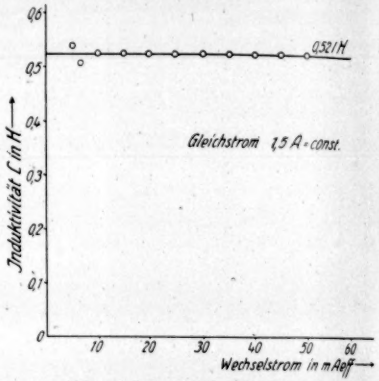


Fig. 11. Abhängigkeit der Induktivität L_1 vom durchfließenden Wechselstrom.

Die Abhängigkeit des Faktors A bzw. L vom Strom I zeigt Fig. 11, worin die vollkommene Konstanz von L klar zum Ausdruck kommt.

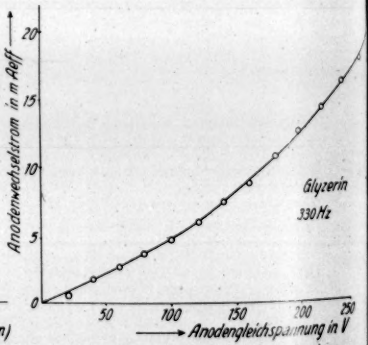


Fig. 12. Regelkurve: Abhängigkeit des Anodenwechselstromes von der Anodengleichspannung.

Dabei muß, wie entsprechende Versuche gezeigt haben, der Erregergleichstrom 1,50 A betragen.

Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit des Anodenwechselstromes I_1 von der angelegten Anoden-

1) Die Mässe ist bei dem benutzten System amplituden- und frequenzunabhängig!

gleichspannung. Aus dieser „Regelkurve" geht hervor, daß dadurch jeder beliebige Anodenstrom durch Regelung der Anodenspannung eingestellt werden kann.

Das theoretisch zu erwartende Minimum des Stromes beim Regeln des Kondensators C ergibt sich aus Fig. 13. Die Ordinaten der Figur geben direkt die

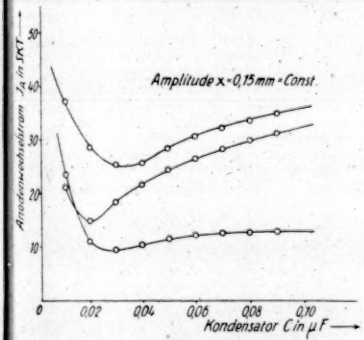


Fig. 13.
Einstellkurven: Auftreten des Minimums.

gemessene Größe W wieder. Der durch ungenaue Einstellung des Minimums entstandene Fehler ist gleich dem Verhältnis der jeweiligen Ordinate zum Minimumwert. Da die Einstellkurve in der Nähe des Minimums ziemlich flach verläuft, rufen geringe Ungenauigkeiten in der Einstellung kaum merkliche Fehler in der Bestimmung von W hervor.

Man kann ohne weiteres annehmen, daß die elektrischen Schaltelemente bei den betreffenden Frequenzen und Strömen konstant sind, um so mehr als die wichtigste Größe, die Induktivität der Spule W_1, besonders untersucht worden ist. Auch der sinusförmige Anodenwechselstrom ist ein Beweis für die Konstanz der elektrischen Schaltelemente.

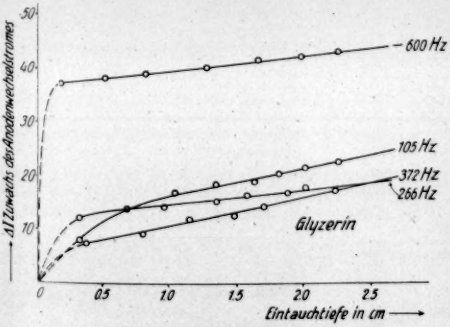


Fig. 14. Abhängigkeit der Reibungskraft von der Eintauchtiefe.

Um der Voraussetzung bezüglich der alleinigen Koppelung durch das mechanische System zu genügen, sind Messungen der Gegeninduktivi-

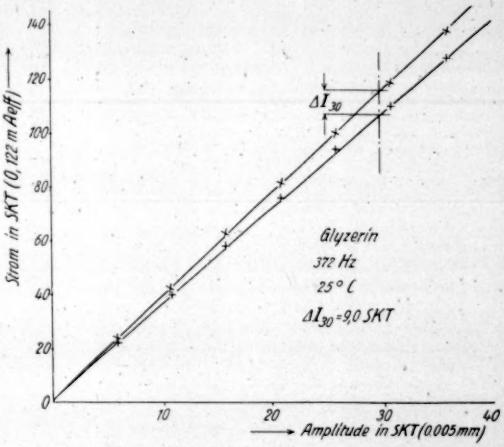


Fig. 15. Beispiel einer Messung mit Glyzerin.

tät M der Spulen W_1 und W_2 ausgeführt worden (vgl. unter 10).

Um die Gültigkeit der hydrodynamischen Voraussetzungen zu prüfen, ist zunächst die Abhängigkeit der Dämpfung W von der Eintauchtiefe für Glyzerin bei verschiedenen Frequenzen untersucht worden. Wie aus Fig. 14 hervorgeht, ist von etwa 1 cm ab die erwähnte Proportionalität vorhanden[1]). Aus Fig. 15 geht der Verlauf des Stromes in Abhängigkeit von der Amplitude der Schwingungen hervor. Auch hier besteht strenge Proportionalität zwischen den untersuchten Größen, so daß also auch bei der Schwingungsbeanspruchung das Newtonsche Reibungsgesetz gilt und laminare Strömung vorhanden ist.

Durch diesen Versuch ist bewiesen, daß die für die elektrische Rechnung wichtige Annahme einer Proportionalität zwischen I und V sowie die für die hydrodynamische Rechnung wichtige Annahme einer laminaren Strömung zu Recht besteht. Dieser Versuch bildet daher die sicherste Grundlage der ganzen Meßmethode.

Als Beispiel für diesen Versuch vgl. Fig. 15 und Tabelle I.

1) Da es bei diesem Versuch nur auf die Abhängigkeit von I und L ankommt, sind die Kurven bei verschiedenen Amplituden gemessen worden; sie können in den Ordinaten nicht ohne weiteres verglichen werden.

Tabelle I.

Amplitude	Strom	
X	Große Eintauchtiefe	Kleine Eintauchtiefe
Skt	Skt	Skt
6	23	22
11	41	40
16	63	58
21	81	76
26	100	94
31	119	110
36	138	128

Meßflüssigkeit ist Glyzerin.
Temperatur 25,0° C.
Frequenz 372 Hz.
Nadeldurchmesser 1 mm.
Röhrchendurchmesser 2 mm.
Eintauchtiefendifferenz 1 cm.
Strom-Kraft-Faktor $A = 1960$ dyn/mA.
Instrumentenkonstante $a = 0{,}122$ mA_{eff}/Skt.
Konstante $K = 1{,}655 \cdot A \cdot a = 396$.
Stromdifferenz bei 30 Skt = 9,0 Skt.
Zähigkeit 9,52 CGS (poise).

Die Temperatur im Röhrchen wurde mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes, das sofort nach der Messung in das Röhrchen eingeführt wurde, und eines Spiegelgalvanometers bestimmt. Die Temperatur hat sich bei allen untersuchten Flüssigkeiten und Frequenzen als konstant erwiesen. Die Erhöhung gegen die Zimmertemperatur rührt hauptsächlich von der Wärme der Erregerspulen her. Außerdem geht die Konstanz der Temperatur aus dem konstanten frequenzunabhängigen Wert für die Zähigkeit von Glyzerin hervor.

Der Einfluß der Erwärmung beim Schwingen wurde dadurch vermindert, daß nur kurzzeitige Messungen (etwa 10 Sek. für jede Ablesung) ausgeführt wurden. Aus einer Überschlagsrechnung geht hervor, daß dann die entwickelte Wärmemenge auch bei den höchsten Zähigkeiten verschwindend klein ist. Bei viskoseren Flüssigkeiten wurde außerdem nur mit höchstens 15 Skt gearbeitet, entsprechend 0,075 mm, so daß die Wärmeleistung in allen Fällen nahezu dieselbe blieb.

Durch diese Vorsichtsmaßregeln ist die Verwendung eines Thermostaten zunächst entbehrlich.

Die Messungen an normalen zähen Flüssigkeiten, wie z. B. Glyzerin, Glyzerinwasser,

Tabelle II.

Datum	Frequenz	Konstante	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6	MW	η
	Hz	—	—	—	—	—	—	—	Skt	CGS
Honig $\eta_{/25} = 32{,}5$ CGS ($\pm$ 0,5 Proz.)										
10. März	630	462	50,0	44,0	42,0	42,0	41,0	48,0	44,5	32,6
12. März	490	462	35,0	40,0	33,0	35,0	35,0	29,0	34,5	32,5
12. März	372	462	24,5	31,5	31,5	22,5	22,5	24,5	26,3	32,6
12. März	266	462	17,0	21,0	20,0	18,0	18,0	19,0	18,8	32,6
16. März	186	297	22,0	19,0	20,0	22,0	18,5	19,0	20,1	32,1
22. März	105	264	14,0	14,0	13,0	12,5	12,5	12,0	13,0	32,6
9. April	52	315	6,5	7,0	4,0	4,5	4,5	5,5	5,3	32,1
44 Proz. Gummiarabikum $\eta_{/25} = 12{,}3$ CGS ($\pm$ 4 Proz.)										
17. Mai	372	396	12,0	11,5	11,0	12,0	11,0	11,5	11,5	12,0
17. Mai	315	396	9,0	9,0	9,0	9,0	—	—	9,0	11,3
17. Mai	266	396	8,0	8,5	8,5	8,5	8,0	9,0	8,5	11,9
17. Mai	210	396	7,0	7,0	7,0	7,0	6,0	6,0	6,7	12,5
17. Mai	167	396	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	11,8
17. Mai	105	396	3,5	3,5	3,0	3,0	3,5	3,5	3,33	12,5
17. Mai	50	396	2,0	2,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,5	11,9
Glyzerin $\varrho_{25} = 1{,}255$ $\eta_{/25} = 9{,}54$ ($\pm$ 1 Proz.)										
10. März	630	462	15,0	12,0	12,0	13,0	13,0	13,0	13,0	9,53
12. März	490	462	8,0	9,5	10,0	10,0	12,0	11,5	10,1	9,52
30. Mai	372	396	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,58
30. Mai	266	396	7,0	6,5	7,0	6,0	6,0	6,5	6,5	9,65
31. Mai	167	396	5,0	4,0	4,0	4,0	3,5	4,0	4,0	9,48
31. Mai	105	396	3,0	3,0	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	9,42
1. Juni	52	396	1,0	1,5	1,0	1,0	1,5	1,5	1,25	9,55
95 Proz. Glyzerin-H_2O $\eta_{/25} = 5{,}0$ ($\pm$ 10 Proz.)										
14. Juni	630	356	9,0	9,0	9,0	9,0	—	—	9,0	5,1
20. Juni	490	356	6,5	7,0	7,5	7,0	—	—	7,0	5,1
21. Juni	420	356	6,5	6,5	7,0	6,0	6,5	6,5	6,5	5,5
13. Juni	372	396	4,5	5,0	5,0	5,0	—	—	4,8	5,1
13. Juni	266	396	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	—	3,0	4,6
13. Juni	167	396	2,0	2,0	2,0	2,0	—	—	2,0	4,8
13. Juni	105	396	1,0	1,5	1,5	1,0	1,5	1,5	1,33	5,0

Honig[1]), Gummiarabikum sind in Tabelle II bzw. Fig. 16 zusammengestellt, zum Vergleich ist die Kurve für eine 8prozentige Lösung von Zellit (I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen) in Dioxan wiedergegeben[2]). Bei den normalen Flüssigkeiten ist die dynamische Zähigkeit unabhängig von der Frequenz und gleich der statisch gemessenen Zähigkeit, während bei der „elastischen Zellitlösung" eine sehr starke Frequenzabhängigkeit

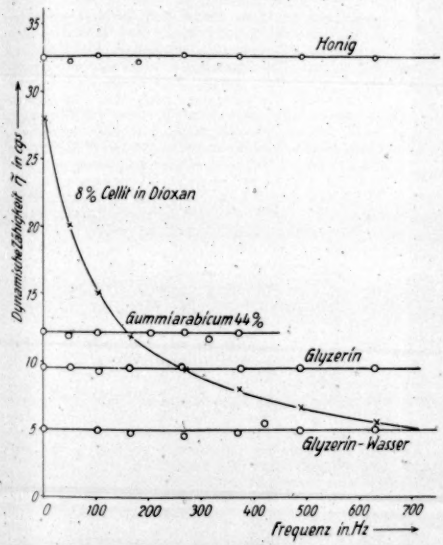


Fig. 16. Messungen der Frequenzabhängigkeit der Zähigkeit.

der Zähigkeit beobachtet wird. Durch diese Feststellungen ist einerseits die Richtigkeit der Zähigkeitsbestimmung nach der entwickelten Methode erwiesen und andererseits das Auftreten des erwarteten Effektes bei Zellit bestätigt, über den in der nachfolgenden Abhandlung eingehend berichtet wird.

Der dynamisch gemessene Wert für die Zähigkeit von Glyzerin stimmt genau mit dem von H. Ley und U. Kircher[3]) auf statischem Wege ermittelten Wert überein und wurde bei allen Untersuchungen als Normalwert angenommen. Die absoluten Zähigkeiten der anderen Flüssigkeiten wurden mit einem kleinen Durchflußviskosimeter bei 25° C relativ zu dem Glyzerinwert bestimmt.

10. Fehlerbetrachtung.

Bei der Untersuchung der entwickelten Meßanordnung sind eine Anzahl von Fehlerquellen eingehend theoretisch und experimentell geprüft worden.

Das mechanische System kann durch falsche Schwingungsform (Torsionsschwingungen) eine von der laminaren Strömung völlig abweichende Strömungsform im Röhrchen erzeugen. Um das Auftreten von Torsionsschwingungen zu vermeiden, ist das schwingende Band so dimensioniert, daß die Eigenfrequenz der Torsionsschwingungen (ω_T) etwa in der Mitte zwischen der Frequenz der Grundwelle (ω_B) und der ersten Oberwelle der Biegungsschwingungen liegt. Die entsprechende Formel lautet: $\frac{\omega_T}{\omega_B} = 1{,}24 \cdot \frac{a}{b}$ (Bezeichnungen vgl. Fig. 3). Die durch den nicht völlig axialen Zug evtl. auftretenden Wackelschwingungen der Nadel werden durch entsprechende Regelung an den Einstellschrauben vermieden. Die Kontrolle der richtigen Einstellung geschah durch eine Eichmessung mit Glyzerin bzw. durch subjektive Beurteilung der richtigen transversalen Schwingungsform.

Es hat sich ferner gezeigt, daß das mechanische System nicht streng linear ist. Bei größeren Durchbiegungen steigt die Kraft stärker als proportional der Auslenkung. Eine eingehende Untersuchung zeigte, daß bei Selbsterregung hierdurch keine Störungen hervorgerufen werden können. Es wird daher von einer Wiedergabe dieser Versuche abgesehen.

Um die Frage des Einflusses einer direkten magnetischen Koppelung zwischen Gitter und Anodenkreis zu klären, ist die Durchrechnung der Gleichgewichtsbedingungen unter Annahme einer Gegeninduktivität M zwischen den Kreisen vorgenommen worden, wobei sich zeigte, daß die Dämpfung um $(1 - M/L)^{-1}$ vergrößert erscheint (M Gegeninduktivität der Kreise, L Gesamtinduktivität des Gitterkreises bestehend aus Induktivität von W_2 und Gegeninduktivität des Transformators T_2, vgl. Fig. 2). Orientierende Messungen von M haben ergeben, daß sie nicht größer als 10 Proz. von L_1 (Induktivität der Anodenspule) sein kann. Unter Einführung der gemessenen Werte für die Induktivität ergibt sich ein systematischer Fehler $< 0{,}6$ Proz., was zulässig erscheint.

Untersuchungen über den etwaigen Einfluß der Gleichstromerregerwicklung auf die gemessene Dämpfung haben praktische Unabhängigkeit von W gegenüber diesen Einflüssen erwiesen.

IV. Zusammenfassung.

1. Aus der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften von plastisch-elastischen Körpern wurden nach Weißenberg diejenigen Möglichkeiten angeführt (Fließversuch, Relaxationsversuch, Schwingungsversuch), die für die Aufstellung der Zustandsgleichung für das betreffende Material in Frage kommen.

1) Über das normale Verhalten von Honig vgl. auch B. Rabinowitsch, Zeitschr. physik. Chem. **145**, 1, 1929; Untersuchungen an Gummi arabicum-Lösung vgl. Wo. Ostwald u. Mitarbeiter, Koll. Zeitschr. **67**, 211, 1934.

2) Vgl. nachfolgende Mitteilung.

3) H. Ley u. U. Kircher, Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **173**, 395, 1928.

2. Für die Untersuchung der dynamischen Zähigkeit von Flüssigkeiten wurde die selbsterregte Resonanzmethode gewählt. Dabei ergaben sich die Bedingungen, bei denen eine Messung der Dämpfung vorgenommen werden kann.
3. Es wurde eine geeignete Versuchsanordnung entwickelt.
4. Die mit Hilfe dieser Anordnung ausgeführten Messungen haben die Richtigkeit der der Theorie zugrunde gelegten Annahme bestätigt. Die dynamische Zähigkeit von einigen untersuchten normalen Flüssigkeiten ergab sich als frequenzunabhängig und praktisch mit der mit einem Durchflußviskosimeter bestimmten statischen Zähigkeit identisch, während Zellitlösungen eine sehr starke Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit zeigten.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. K. Weißenberg und Herrn Dr. R. Eisenschitz begonnen und im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie durchgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Heß, Herrn Prof. Weißenberg und Herrn Dr. Eisenschitz für mannigfachen Rat und tatkräftige Hilfe bestens zu danken. Auch danke ich Herrn N. Lebedenko, Berlin, in dessen Laboratorium die elektrischen Versuche zum größten Teil ausgeführt wurden, für sein ständiges freundliches Entgegenkommen.

Dynamische Untersuchungen an kolloiden Systemen. II.[1])

Messungen der dynamischen Zähigkeit von Zellitlösungen und Aufstellung einer Dispersionsformel.

Von W. Philippoff.

Nachdem in der vorangehenden Mitteilung Fragestellung und Meßmethode behandelt worden sind, werden im folgenden die Versuche an Zellitlösungen beschrieben. Sie bilden gleichzeitig den Anschluß an die im hiesigen Laboratorium von R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch[2]) durchgeführten Untersuchungen und werden zur Formulierung der Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit dieser Lösungen verwendet.

I. Versuchsführung.

Herstellung der Lösungen.

Es wurde derselbe Zellit (*L*-Zellit der I. G. Farbenindustrie, Werk Dormagen) benutzt, wie seinerzeit bei den Versuchen von B. Rabinowitsch. Für die Versuche ist ein möglichst hochsiedendes Lösungsmittel zu verwenden, da sich anderenfalls beim Messen auf der Stirnfläche des Röhrchens eine störende Haut von Zellit infolge Verdunstung des Lösungsmittels bildet. Als geeignet erwies sich das etwa bei 100° siedende technische Dioxan der I. G. Farbenindustrie. Zur Auflösung wurde trockener Zellit (100° etwa 8 Stunden bis zur Gewichtskonstanz) sowie die entsprechende Menge Dioxan in Glasstöpselflaschen eingewogen. Bei 5prozentigen Lösungen dauerte der Lösungsvorgang etwa einen Tag, bei höherprozentigen, z. B. 18 Proz., bis zu einer Woche. Das Ende des Lösungsvorganges wurde an dem Verschwinden der Schlieren beim Umdrehen der Flaschen festgestellt. Die Lösungen wurden nicht filtriert, da gröbere Verunreinigungen nicht erkennbar waren. Außerdem wurde durch Vorversuche festgestellt, daß die dynamische Zähigkeit sich nach dem Filtrieren der Lösungen nicht ändert. Um gegebenenfalls Störungen durch eine Alterung der Lösungen auszuschließen, wurden die Lösungen erst nach längerem Stehen gemessen und die Messungen gelegentlich nach längerer Zeit (6 Monate) wiederholt. Nach dieser Zeit sind Änderungen der Meßwerte nicht zu beobachten gewesen.

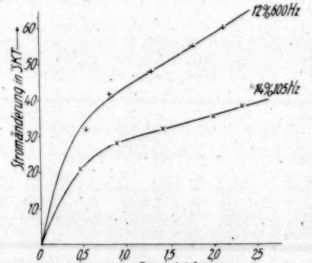


Fig. 1. Abhängigkeit der Reibungskraft von der Eintauchtiefe der Nadel.

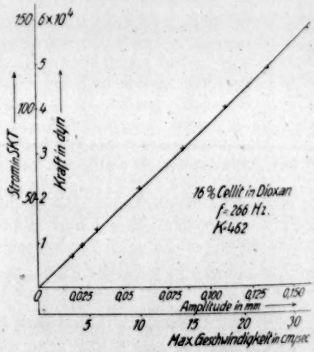


Fig. 2. Abhängigkeit der Reibungskraft von der Geschwindigkeit.

1) I. Mitteilung voranstehend.

2) R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2522, 1931; B. Rabinowitsch, Zeitschr. physik. Chem. (A) **166**, 257, 1933.

Ausführungen der Messungen.

Die Messungen wurden mit der in der ersten Mitteilung beschriebenen Apparatur durchgeführt. Bei einer Eintauchtiefe wurden jeweils drei Messungen ausgeführt, indem nach jeder Messung die Lösung in dem beschriebenen Röhrchen nachgedrückt und der für die vorangehende Messung benutzte Teil der Lösung abgewischt wurde, so daß stets neue Lösung verwendet wurde. Nach der Messung wurde die Nadel mit Azeton gesäubert und getrocknet. Jedem Meßpunkt in den Tabellen entsprechen Messungen bei zwei Eintauchtiefen und drei verschiedenen Amplituden der Schwingungen, die durch Gerade interpoliert wurden. Einem Tabellenpunkt entsprechen also 6 Meßwerte.

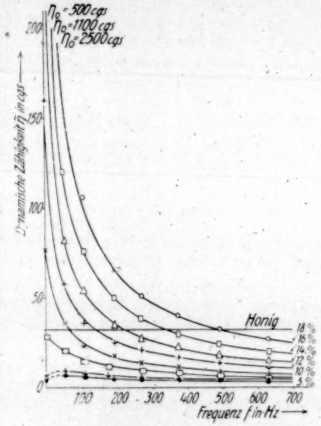


Fig. 3. Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit (lineare Koordinaten).

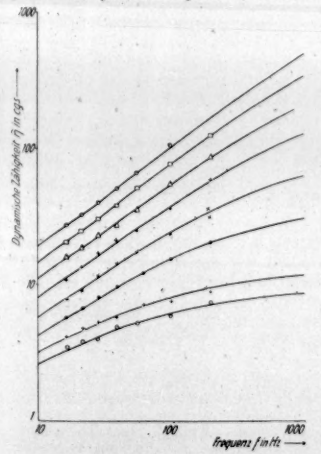


Fig. 4. Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit (logarithmische Koordinaten).

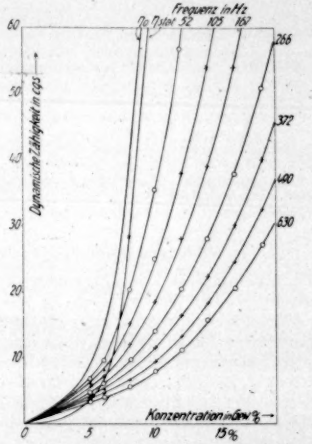


Fig. 5. Abhängigkeit der dynamischen Zähigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Frequenzen (lineare Koordinaten).

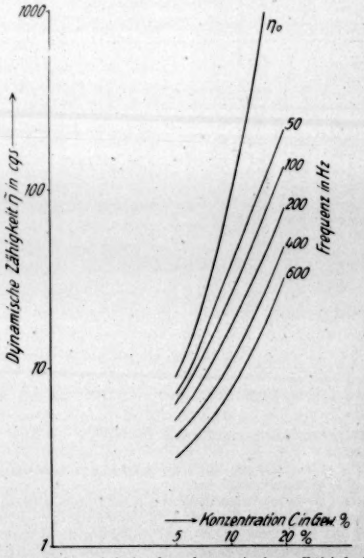


Fig. 6. Abhängigkeit der dynamischen Zähigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Frequenzen (logarithmische Koordinaten).

Die richtige Einstellung der Versuchsanordnung wurde wiederholt durch Verwendung von Glyzerin kontrolliert und die Reproduzierbarkeit der Messungen durch Wiederholung der Versuche in größeren Zeitabständen erwiesen.

Um den Einfluß einer etwaigen Erwärmung auf die Ergebnisse auszuschließen, wurde die Bestimmung der Frequenzabhängigkeit nicht bei stetig steigender bzw. fallender Frequenz, sondern bei abwechselnd höherer und tieferer Frequenz vorgenommen.

Die Messung der statischen Zähigkeit erfolgte mit einem Kapillarviskosimeter, das unter einem durch einen Manostaten konstant gehaltenen Luftdruck von etwa 30 bis 35 cm Wassersäule stand. Die Schubspannung $P = R \cdot p/2L$ betrug 250 dyn/cm² ($R = 0{,}05$ cm, $L = 3$ cm). Das Viskosimeter wurde außerdem mit Glyzerin bei 25° geeicht.

II. Versuchsergebnisse.

Die Abhängigkeit der Reibungskraft (Anodenstrom) von der Eintauchtiefe ist in Fig. 1, ihre Abhängigkeit von der Geschwindigkeit (Amplitude) in Fig. 2 wiedergegeben. Die Messung der dynamischen Zähigkeit einer der untersuchten acht Zellitlösungen ist in Tabelle I zusammengefaßt. Anschaulicher ist die graphische Darstellung, die in linearen und logarithmischen Koordinaten in Fig. 3 und 4 bzw. Fig. 5 und 6[1]) wiedergegeben ist[2]).

Tabelle I.

Messungen an 8 proz. Zellitlösung, als Beispiel[3]).

Konstante K	f	$\Delta_1 J$	$\Delta_2 J$	$\Delta_3 J$	$\Delta_4 J$	$\Delta_5 J$	$\Delta_6 J$	MW	$\bar{\eta}$
	Hz	Skt	Skt	Skt	Skt	Skt	Skt	Skt	CGS
396	52	2,5	2,0	2,5	3,0	3,0	3,0	2,6	20,0
396	105	3,5	4,0	3,5	4,0	4,5	4,5	4,0	15,1
396	167	5,0	5,5	5,5	5,5	5,0	5,0	5,25	11,9
356	266	7,0	8,0	7,0	7,5	7,5	6,5	7,2	9,6
356	372	9,0	8,0	9,0	9,0	7,5	8,0	8,4	8,0
356	490	8,5	8,5	9,5	8,0	10,0	10,0	9,0	6,6
356	630	10,0	10,0	9,0	10,0	10,0	10,0	9,8	5,5

III. Diskussion.

Wie aus Fig. 1 und 2 hervorgeht, liegt bei den Zellitlösungen dieselbe quasistationäre laminare Strömung im Röhrchen vor, wie im Falle von Glyzerin (vgl. Mitteilung I). Damit ist die Voraussetzung des linearen Zusammenhanges zwischen Reibungskraft und Geschwindigkeit gegeben, die die Grundlage für die Anwendbarkeit der komplexen Rechnung bildet.

Die Existenz der laminaren Strömung bei anormalen Flüssigkeiten steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Kapillarversuchen von B. Rabinowitsch[1]) an Zellit sowie auch mit den Messungen von H. Kroepelin[2]) an Gelatinelösungen und mit denen von M. Reiner[3]) an Gummilösungen.

Gemäß Tabelle I ist die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit bei Zellitlösungen außerordentlich groß. Die Lösungen entsprechen also den von Weißenberg für P-Körper geforderten Eigenschaften.

Versuch zur Formulierung der Meßergebnisse.

Aus der logarithmischen Darstellung der Versuchsergebnisse in Fig. 4 geht hervor, daß bei höheren Frequenzen die Kurven in Geraden mit der Neigung $-3/4$ übergehen. Es liegt daher nahe, die dynamische Zähigkeit etwa proportional $f^{-3/4}$ anzusetzen (f = Frequenz). Da bei kleinen Frequenzen dann die Werte aber unendlich groß würden, wurde folgende Form gewählt[4]):

$$\eta = \eta_0 \left[1 + (\omega\tau)^{3/4}\right]^{-1}. \qquad (1)$$

Es hat sich ergeben, daß Gleichung (1) alle Versuchspunkte umfaßt, wenn die Modellkurve (vgl. unten) parallel den Koordinatenachsen passend verschoben wird. Es geht daraus hervor, daß die dynamische Zähigkeit bei ein und demselben Stoff bei verschiedenen Konzentrationen nur durch zwei Konstanten bestimmt ist, d. h. die Höhenverschiebung (Maßstab für die Zähigkeit) ist ausschließlich durch die statische Zähigkeit η_{stat} gegeben. Die zeitliche Verschiebung (Maßstab für die Frequenz) ist allein von der Größe τ abhängig, die die Dimension einer Zeit hat. In Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussetzungen der vorangehenden Mitteilung sei diese Größe die „Zeitkonstante" genannt.

In Fig. 7 ist die Gleichung (1) entsprechende Modellkurve $y = (1 + x^{-3/4})^{-1}$ wiedergegeben. Es wurden nun alle Versuchskurven so verschoben, daß die Versuchspunkte in bester Näherung auf der Modellkurve lagen und dann diese in ihrer jeweiligen Lage in Fig. 7 eingetragen. Die Versuchspunkte liegen bei Werten von $\omega\tau$ zwischen 0,17 und 420. Die Streuung der Versuchspunkte ist sehr klein.

1) Die Kurven in Fig. 6 sind aus denen der Fig. 4 interpoliert.

2) Diese sehr zahlreichen Messungen sind zum größten Teil von Frl. M. List ausgeführt worden, der für ihre geschickte und aufopfernde Hilfe besonders gedankt sei.

3) Aus Gründen der Raumersparnis wird auf die Wiedergabe der zahlreichen anderen Meßwerte verzichtet.

1) B. Rabinowitsch l. c.

2) H. Kroepelin, Zeitschr. physik. Chem. (A) **149**, 231, 1930.

3) M. Reiner, Koll. Zeitschr. **65**, 44, 1933.

4) An Hand der vorliegenden Versuche läßt sich nicht entscheiden, ob diese Gleichung oder $y = (1+x)^{-3/4}$ gültig ist. Gleichung (1) scheint etwas besser zu den Meßergebnissen zu passen.

Aus Fig. 4 geht hervor, daß die Asymptoten der Kurven für die einzelnen Versuchsreihen sowie einige Versuche bei kleinen Frequenzen

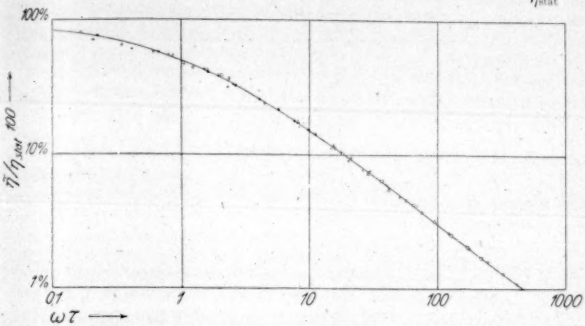


Fig. 7. Modellkurve $y = (1 + x^{3/4})^{-1}$ mit eingezeichneten Versuchspunkten. (Punkte aus Fig. 4.)

regelmäßig – besonders deutlich bei den kleinen Konzentrationen – Werte ergeben, die oberhalb der für die statischen Zähigkeiten liegen. Es ist also wahrscheinlich, daß die dynamische Zähigkeit ein Maximum als Funktion der Frequenz durchläuft. Der Überschuß $\Delta\eta = \eta_{j0} - \eta_{jstat}$ ist anscheinend eine Funktion von η_{jstat} und könnte etwa durch

$$\Delta\eta = K \cdot \eta_{jstat}^{1/3} \qquad (2)$$

dargestellt werden (vgl. Fig. 8). Da es nicht möglich war, genaue Messungen in dem Frequenzbereich auszuführen, in dem der Übergang von η_{jstat} auf η_{j0} erfolgt, sei auf die nähere Untersuchung dieser Frage vorläufig verzichtet.

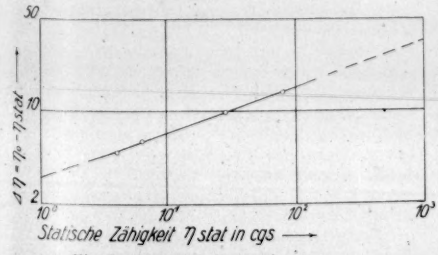


Fig. 8. Abhängigkeit von $\Delta\eta$ von η_{jstat}.

Es wurde nun entsprechend dem Vorgehen von Schofield und Scott-Blair[1]) für Mehlteig (vgl. S. 885, I. Mitteilung) trotz der Verschiedenheit der Dispersionsformel (Gleichung (1)) von dem an Hand der Maxwellschen Theorie abgeleiteten Gesetz

$$\frac{\eta_j}{\eta_{jstat}} = (1 + \omega^2\tau^2)^{-1} \qquad (3)$$

die Gültigkeit der Maxwellschen Beziehung $\tau = \frac{\eta_{jstat}}{\gamma}$ vorausgesetzt. Hierbei ist γ der Schubmodul in dyn/cm², η_{jstat} der gemessene Wert der Zähigkeit. Auf Grund dieser Beziehung sind aus den Versuchspunkten die zugehörigen Werte für γ errechnet und in Fig. 9 eingetragen (vgl. auch Tabelle II). Ferner sind die zugehörigen Werte der statischen Zähigkeit η_{jstat} und der Zeitkonstante τ in Fig. 9 wiedergegeben, sowie die von B. Rabinowitsch[1]) aus Fließversuchen bestimmten Werte für γ.

Damit ist erwiesen, daß die durch dynamische Messungen bestimmten Werte für den Elastizitätsmodul γ mit den aus den Kapillarversuchen ermittelten übereinstimmen, so daß also durch die dynamische Untersuchung die Möglichkeit zur Ermittelung einer neuen, von der Zähigkeit unabhängigen Größe (γ) gegeben ist, die für das Verhalten der Lösung beim Strömen durch Kapillaren maßgebend ist.

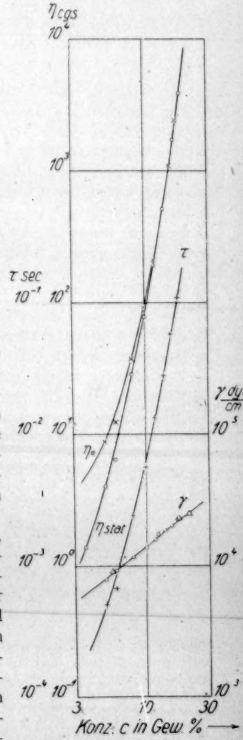


Fig. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeiten η_0 und η_{jstat}, des Elastizitätsmoduls γ und der Zeitkonstante τ (Δ Meßpunkt von Rabinowitsch).

1) R. K. Schofield u. G. W. Scott-Blair, Proc. Roy. Soc. **138**, 707, 1932; **139**, 557, 1933; **141**, 72, 1933.

1) B. Rabinowitsch, Zeitschr. physik. Chem. (A) **166**, 257, 1933.

Tabelle II.

Konzentration C	η_{stat}	η_0	f_0*)	τ	γ	$\omega\tau_{max}$	$\omega\tau_{min}$	$\Delta\eta$	$\frac{\Delta\eta}{\eta_{stat}}$
Gewicht in Proz.	CGS	CGS	Hz	sec	dyn/cm²	—	—	CGS	—
5	4,0	9,0	310	$0{,}513\cdot10^{-3}$	7800	2,00	0,165	5,0	1,20
6	6,4	12,5	240	0,667	9600	2,70	0,220	6,1	0,95
8	28,0	38,0	67	2,46	11800	9,3	0,78	10,0	0,36
10	78,0	92	28	5,70	13700	23,0	2,00	14,0	0,18
12	190	210	13,5	11,8	16100	46,6	3,85	19	0,10
14	480	~ 505	6,2	25,7	18700	105	8,00	26**)	0,054
16	1100	~ 1150	3,0	53,0	21700	210	17,3	32**)	0,029
18	2500	~ 2550	1,5	106	23500	420	70,0	42**)	0,017

*) f_0 diejenige Frequenz, bei welcher $\omega\tau = 1$; $\tilde{\eta} = {}^1/_2\,\eta_0$; daraus $\tau = \frac{1}{2\pi f_0}$.
**) Werte nach Gleichung (2) extrapoliert (vgl. Fig. 8).

In weiterer Übereinstimmung mit den Fließversuchen von Rabinowitsch geht aus Fig. 9 hervor, daß im Gebiet von etwa 5 bis 20 Proz. der Elastizitätsmodul mit der Konzentration wächst. Diese Erscheinung steht mit der Forderung eines unendlich großen Elastizitätsmoduls für das Lösungsmittel in Widerspruch[1]), der nur durch Annahme eines Minimums im Verlauf der $\gamma - c$ Kurve beseitigt werden kann. Beide Versuchsmethoden gestatten bisher nicht, dieses Minimum experimentell nachzuweisen. Die Erscheinung steht übrigens nicht einzigartig da, sondern entspricht Beobachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit des (statisch gemessenen) Elastizitätsmoduls bei anderen kolloiden Systemen, z. B. Gelatinegelen[2]).

Wie erwähnt, ist der Verlauf der dynamischen Zähigkeit bei großen Frequenzen ziemlich unabhängig von dem genauen Werte der statischen Zähigkeit. Auf Grund von Gleichung (1) kann man folgende Fehlerrechnung bei Annahme von $\omega\tau > 1$ durchführen. Der Elastizitätsmodul berechnet sich zu

$$\gamma = \omega\,\tilde{\eta}^{4/3}\,\eta_{stat}^{-1/3}. \qquad (4)$$

Der prozentuale Fehler in der Bestimmung von γ ergibt sich nach bekannten Regeln zu

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{d\omega}{\omega} + \frac{4}{3}\,\frac{d\tilde{\eta}}{\tilde{\eta}} - \frac{1}{4}\,\frac{d\eta_{stat}}{\eta_{stat}}. \qquad (5)$$

Der Fehler in der Bestimmung der statischen Zähigkeit geht danach nur zu einem Viertel ein und kann außerdem von den Fehlern in der Frequenzbestimmung und in der Bestimmung der dynamischen Zähigkeit kompensiert werden.

R. K. Schofield und G. W. Scott-Blair haben an Mehlteig nachgewiesen, daß das Maxwellsche Relaxationsgesetz ($P = P_0\,e^{-t/\tau}$) nicht gilt, während die Maxwellsche Beziehung $\left(\tau = \frac{\eta}{\gamma}\right)$ Gültigkeit hat. Aus den dynamischen Versuchen geht entsprechend hervor, daß das Maxwellsche Dispersionsgesetz nicht gilt, während die Maxwellsche Beziehung auch in diesem Falle anzuwenden ist.

Auf Grund der Vorstellung des Maxwellschen Körpers hat Eisenschitz[1]) mit Hilfe der Henckyschen Theorie der Hauptachsendrehung das erwähnte nichtlineare Reibungsgesetz berechnet. Dabei hat er aber die Annahme gemacht, daß $P^2/\gamma^2 \ll 1$. Tatsächlich zeigen die Meßergebnisse von Rabinowitsch, daß diese Näherungsformel bis zu $P/\gamma \sim 7$ gilt. Hierbei ist eher $P^2/\gamma^2 \gg 1$ anzunehmen, so daß die abgeleitete Formel den Vorgang in viel besserer Näherung beschreibt als es nach der Theorie der Fall sein sollte. Diese Diskrepanz weist wiederum darauf hin, daß die Vorstellung vom Maxwellschen Körper für den vorliegenden Fall nicht gilt, während einige Ergebnisse der Theorie der Hauptachsendrehung darauf wohl anzuwenden sind.

Wie das gefundene Dispersionsgesetz physikalisch zu erklären ist, kann zunächst nicht angegeben werden. Um die Eigenschaften der Zellitlösungen quantitativ zu beschreiben, muß man nach neuen Gesetzmäßigkeiten über die Wechselwirkung von Elastizität und Zähigkeit suchen. Doch bevor man zu diesem Schritt übergeht, muß die hier bereits in Angriff genommene Untersuchung des Relaxationsvorganges und der Frequenzabhängigkeit des gesamten Deformationswiderstandes durchgeführt werden. Vorher schon eine Theorie aufzubauen, wäre gewagt. Die Beziehung der Gleichung (1) hat daher zunächst nur den Wert eines empirischen Gesetzes, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Zeitkonstante τ der Maxwellschen Beziehung genügt, und in unabhängiger Weise aus Strömungsmessungen gewonnen werden kann.

Die Übereinstimmung der nach zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmten

1) R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, l. c.
2) S. E. Sheppard u. S. S. Sweet, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 539, 1921; A. Leick, Ann. d. Phys. (4) **14**, 139, 1904.

1) R. Eisenschitz, Koll. Zeitschr. **64**, 184, 1933.

Werte für γ deutet darauf hin, daß entsprechend der angenommenen Theorie das nicht lineare Reibungsgesetz durch elastische Erscheinungen hervorgerufen wird. Es sei aber nochmals betont, daß beide Verfahren zur Bestimmung von γ indirekter Natur sind und daß die Deutung von γ als tatsächlicher Schubmodul der Lösung noch nicht streng dadurch erwiesen ist.

Die vorangehenden Ausführungen haben zusammen mit den älteren Versuchen von Rabinowitsch bewiesen, daß die Zellitlösungen der untersuchten Konzentrationen gegenüber normalen zähen Flüssigkeiten (Honig und Glyzerin) ein vollkommen anderes mechanisches Verhalten zeigen. Man darf daher auf diese Zellitlösungen diejenigen Beziehungen, die für normale zähe Flüssigkeiten (Lösungen) gelten, nicht ohne Vorbehalt anwenden.

Weitere Untersuchungen an anderen Stoffen werden angestellt, die Resultate liegen zum Teil schon vor, vgl. weitere Mitteilungen.

IV. Zusammenfassung.

An Zellitlösungen verschiedener Konzentration ist die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit mit Hilfe der vorher beschriebenen Apparatur untersucht worden.

Hierbei hat sich ergeben, daß alle Versuche durch den Ausdruck

$$\eta = \eta_0\left(1 + (\omega\tau)^{3/4}\right)^{-1}$$

dargestellt werden können.

Weiter konnte nachgewiesen werden, daß die Maxwellsche Beziehung $\tau = \frac{\eta_{\text{stat}}}{\gamma}$ trotz abweichenden Dispersionsgesetzes in diesem Falle Gültigkeit hat.

Die auf Grund dieser Formel berechneten Werte für den Elastizitätsmodul zeigten Übereinstimmung mit den Werten, die von Rabinowitsch aus Kapillarversuchen gewonnen worden sind.

Hieraus ergibt sich, daß die Zellitlösung durch die Annahme des Maxwellschen Körpers nicht beschrieben werden kann. Von einer theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse ist bis zur Ausführung von weiteren Versuchen Abstand genommen worden.

Herrn Professor K. Heß sei für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse bestens gedankt.

Berlin, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Heß.

(Eingegangen 17. Juli 1934.)

Dipolmoment und Ramaneffekt von Molekülen mit frei drehbaren Gruppen.

Von San-ichiro Mizushima, Yonezo Morino und Ken-iti Higasi.

Das Molekül 1,2-Dichloräthan [1,2-$C_2H_4Cl_2$] hat die Verbindungslinie zwischen den zwei Kohlenstoffatomen als Achse, um die die zwei CH_2Cl-Gruppen sich gegeneinander verdrehen können. Nach den Messungen der Dipolmomente[1]) sowie nach den Ergebnissen der Röntgeninterferenzen[2]) können diese beiden Gruppen nicht völlig frei rotieren, sondern sie führen eine Schwingung um die Translage (für die zwei Cl-Atome) als die stabile Lage aus. Das Problem wurde quantitativ von uns folgendermaßen behandelt.

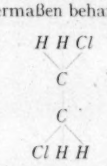


Fig. 1.

Für die gegenseitige potentielle Energie der beiden CH_2Cl-Gruppen macht man den einfachen Ansatz

$$U = \beta(1 - \cos\varphi).$$

Darin ist β eine Konstante und φ der Verdrehungswinkel aus der Translage. (2β ist gleich der potentiellen Energie der Cislage gegen die Translage). Ferner nimmt man an, daß für eine bestimmte Verdrehung φ die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung gilt. Dann ist das Quadrat des mittleren Momentes m

$$m^2 = 4\mu^2 \sin^2\Theta \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}} \sin^2\frac{\varphi}{2}\, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U}{kT}}\, d\varphi} = 2\mu^2 \sin^2\Theta \left(1 + \frac{iJ_1\left(i\frac{\beta}{kT}\right)}{J_0\left(i\frac{\beta}{kT}\right)}\right), \quad (1)$$

wobei μ das Dipolmoment der CH_2Cl-Gruppe und Θ den Winkel zwischen μ und der C—C-Verbindungslinie bedeutet.

1) S. Mizushima und K. Higasi, Proc. Imp. Acad. Japan **8**, 482, 1932; J. Chem. Soc. Japan **54**, 226, 1933. Dort Literaturangaben.
2) Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **33**, 605, 1932.

Tabelle I.

Lösungsmittel	DK. (20°)	$\beta \cdot 10^{14}$
Vakuum	1,00	11,12
Hexan	1,90	8,13
Heptan	1,93	7,83
Amylen	2,06	7,64
Äther	4,37	6,65

Mit Formel (1) kann man nun die Dipolmomente für alle Temperaturen berechnen, nachdem β aus einem gemessenen Wert des Momentes bekannt ist. Setzt man $\mu = 1{,}85 \cdot 10^{-18}$, $\Theta = 70°$ und β gleich dem Wert in Tabelle I, dann erhält man die Werte der Dipolmomente (m_{ber} in Tabelle II), die mit den gemessenen (m_{beob} in derselben Tabelle) gut übereinstimmen.

Tabelle II.

Gaszustand[1]			Hexanlösung[2]		
$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$	$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$
304,95	1,12	1,15	223	1,13	1,15
341,03	1,24	1,23	248	1,21	1,22
376,25	1,32	1,30	273	1,30	1,29
419,00	1,40	1,38	298	1,36	1,36
456,96	1,45	1,44	323	1,42	1,42
479,82	1,48	1,47			
484,82	1,48	1,48			
543,66	1,54	1,57			

Heptanlösung[3]			Amylenlösung[2]		
$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$	$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$
223	1,16	1,17	223	1,22	1,20
243	1,24	1,23	248	1,29	1,28
263	1,31	1,29	273	1,33	1,34
283	1,36	1,34	293	1,38	1,39
303	1,41	1,39			
323	1,42	1,44			

Ätherlösung[4]		
$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$
213	1,25	1,26
233	1,32	1,33
253	1,39	1,39
273	1,45	1,44
293	1,51	1,49

Die Abhängigkeit von β vom Lösungsmittel bedeutet, daß die gegenseitige potentielle Energie sich mit dem Lösungsmittel ändert, und zwar mit der DK. (Dielektrizitätskonstante) des Lösungsmittels abnimmt. Unsere Messung an Benzollösung, die als Ergänzung der Meyerschen Arbeit[1]) ausgeführt wurde, zeigt dagegen, daß die beobachteten Momente ganz von der Temperatur unabhängig sind und viel größer als man nach Formel (1) erwartet (vgl. Tabelle III). In dieser

Tabelle III.

P von $C_2H_4Cl_2$ in C_6H_6 ($P_E + P_A = 23{,}9$).

x / t	30°	50°
0,11946	82,6	79,1
0,08638	83,8	—
0,06674	84,4	80,7
0,04088	84,8	81,5
0,01645	86,2	81,4
0,00666	—	82,2
P_∞	86,5	82,6
$m \cdot 10^{18}$	1,75	1,75

Tabelle, sowie in den folgenden haben die Bezeichnungen die folgenden Bedeutungen:

T = absolute Temperatur,
t = Temperatur in Celsiusgrad,
P = Molekularpolarisation,
P_∞ = extrapolierte Molekularpolarisation,
P_A = Atompolarisation,
P_E = Elektronenpolarisation,
m = Dipolmoment,
x = Molenbruch des gelösten Stoffes.

Da man bei Benzollösung nur ein kleineres Temperaturgebiet zur Verfügung hat, haben wir noch Messungen an Toluollösung ausgeführt, bei welcher man wegen des viel niedrigern Schmelzpunktes in einem größeren Temperaturbereich arbeiten kann. Auch hier fanden wir die großen und temperaturunabhängigen Momente, die in Tabelle IV wiedergegeben sind.

Tabelle IV.

P von $C_2H_4Cl_2$ in $C_6H_5CH_3$.

x / t	−50°	−30°	0°	30°
0,08480	96,9	90,5	83,2	77,8
0,05230	101,4	94,5	87,0	79,6
0,03335	102,5	95,4	87,0	78,7
P_∞	106,8	98,4	86,8	81,9
$m \cdot 10^{18}$	1,73	1,71	1,70	1,68

Es ist nun die Frage, ob die Erscheinung dem Vorhandensein des Benzolkerns oder bloß der

1) Zahn, Phys. Rev. **38**, 521, 1931.
2) Von uns neu gemessen.
3) Smyth, Dornte und Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 4242, 1931.
4) S. Mizushima und K. Higasi, l. c.

1) Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. B **8**, 27, 1930. Da Meyer nur bei einer Konzentration gemessen hat, haben wir dieses Experiment noch mit den Messungen bei verschiedenen anderen Konzentrationen ergänzt und haben dabei dasselbe Resultat gefunden.

Existenz der Doppelbindung des Lösungsmittelmoleküls zuzuschreiben ist[1]). Hier geben unsere Messungen an Amylenlösung die Entscheidung: die dort beobachteten Momente nehmen mit der Temperatur zu und stimmen mit den nach Formel (1) berechneten Werten ($\beta = 7{,}64 \cdot 10^{-14}$) gut überein (vgl. Tabelle II). Dieser Wert von β für Amylenlösung hat genau die Größe, die man nach der DK. des Amylens erwartet (vgl. Tabelle I).

Bei völlig freier Rotation der beiden CH_2Cl-Gruppen wird Formel (1)

$$m = \sqrt{2}\mu \sin \Theta, \qquad (2)$$

d. h. das beobachtete Moment soll von der Temperatur unabhängig sein[2]). Man kann also vermuten, daß das bei Benzol- und Toluollösung beobachtete konstante Moment diesem Fall entspreche. Die numerische Berechnung nach Formel (2) ($2{,}46 \cdot 10^{-18}$) ergibt sofort, daß das in Wirklichkeit nicht der Fall ist, d. h. die Differenz zwischen diesem Wert und dem beobachteten ist viel größer, als man nach den Meßfehlern oder von der obigen Annahme über den Wert von μ erwarten kann. Die freie Rotation ist erst bei solchen Molekülen zu erwarten, bei denen die beiden CH_2Cl-Gruppen sehr weit entfernt sind. In dieser Hinsicht ist es sehr interessant festzustellen, ob bei einem Molekül wie Paraxylylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ die Entfernung der beiden CH_2Cl-Gruppen groß genug ist, um die freie Rotation zu verwirklichen.

Nach der Messung von Weißberger und Sängewald[3]) hat das Molekül ein Moment von $2{,}23 \cdot 10^{-18}$ ($P_\infty = 147$). Auch zeigt die neuere Messung von Müller[4]) in verschiedenen Lösungen die hohen Werte von P_∞, die zwischen 131,5 (in CS_2) und 143,5 (in C_6H_6) liegen. Aus dem Vergleich dieser Werte mit dem nach Formel (2) versteht man, daß bei diesem Molekül die Rotation ziemlich frei stattfindet.

Um das Problem der freien Drehbarkeit vom Standpunkt des Dipolmomentes aus weiterzuverfolgen, haben wir Messungen an den entsprechenden Brom-, Chlorbrom- und Jodverbindungen ausgeführt. [1,2-Dibromäthan ($1{,}2\text{-}C_2H_4Br_2$), Paraxylylenbromid ($C_6H_4(CH_2Br)_2$), Chlorbromäthan ($1{,}2\text{-}C_2H_4ClBr$), 1,2-Dijodäthan ($1{,}2\text{-}C_2H_4J_2$)].

Als Lösungsmittel haben wir Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff gewählt (vgl. Tabelle IX). Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Tabelle V.

P von $1{,}2\text{-}C_2H_4Br_2$ ($P_E + P_A = 29{,}9$).

Lösungsmittel						
C_6H_{14}				CCl_4		
z \ t	0°	25°	50°	z \ t	20°	
0,1358	43	46	46	0,04059	45,6	
0,0481	44	48	47	0,03142	45,4	
0,0314	44	46	45			
P_∞	44	47	46	P_∞	45,5	
$m \cdot 10^{18}$ ...	0,79	0,91	0,92	$m \cdot 10^{18}$ ..	0,86	

Lösungsmittel					
CS_2		C_6H_6			
z \ t	20°	z \ t	20°	50°	
0,04454	45,3	0,07276	57,4	56,2	
0,03721	45,6	0,05475	57,8	56,8	
0,02806	45,6	0,04625	57,8	56,7	
		0,03362	58,3	—	
		0,02753	58,9	—	
		0,01920	58,9	—	
P_∞	45,7	P_∞	59,5	57,4	
$m \cdot 10^{18}$	0,87	$m \cdot 10^{18}$	1,18	1,20	

Tabelle VI.

P von $1{,}2\text{-}C_2H_4ClBr$ ($P_E + P_A = 26{,}9$).

Lösungsmittel						
	C_6H_{14}				C_6H_6	
t °	−25°	0°	25°	50°	25°	50°
P_∞	49,4	51,3	54,2	55,2	73,5	72,0
$m \cdot 10^{18}$ ..	0,95	1,04	1,15	1,21	1,50	1,53

Tabelle VII.

P von $1{,}2\text{-}C_2H_4J_2$ in C_6H_{14} ($P_E + P_A = 39{,}9$).

t	25°	50°
P_∞	44	46
$m \cdot 10^{18}$	0,44	0,56

Tabelle VIII.

P von $C_6H_4(CH_2Br)_2$.

Lösungsmittel					
	CCl_4	C_6H_6		CS_2	
t	20°	20°	50°	20°	30°
P_∞	141	142	136	137	133

1) Diese Anomalie bei Benzollösung kann man nicht der Assoziation von $C_2H_4Cl_2$ zuschreiben, da nach der kryoskopischen Messung von Herrn Harada in unserem Institut $C_2H_4Cl_2$ in verdünnter Benzollösung das normale Molekulargewicht hat.

2) Williams, Zeitschr. f. phys. Chem. **138**, 75. 1928.

3) Weißberger und Sängewald, Physik. Zeitschr. **30**, 792, 1929.

4) Müller, Physik. Zeitschr. **34**, 689, 1933.

Tabelle IX.
Angaben für die angewandten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	t in Grad	D. K.	Dichte
	− 50	2,003	0,7324
	− 25	1,965	0,7092
Hexan	0	1,927	0,6859
	25	1,890	0,6626
	50	1,852	0,6393
Tetrachlorkohlenstoff	10	2,237	1,5940
Benzol	20	2,282	0,8788
	50	2,221	0,8467
Toluol	− 50	2,550	0,9303
	− 30	2,505	0,9120
	0	2,430	0,8845
	30	2,360	0,8570
Schwefelkohlenstoff	20	2,642	1,2636
	30	2,614	1,2483

Die Werte der Molekularpolarisation P von $C_2H_4Br_2$ in Hexan-, Tetrachlorkohlenstoff- und Schwefelkohlenstofflösungen sind untereinander gleich und stimmen ungefähr mit den von Smyth und Kamerling[1]) in Heptanlösungen gemessenen überein. Wir fanden jedoch die Werte in Benzollösung viel kleiner als die von ihnen angegebenen. Es ist jedenfalls sicher, daß die Benzollösung hier auch einen Ausnahmefall darstellt und die Molekularpolarisation bei ihr viel größer ausfällt, als man nach der DK. des Benzols erwarten kann. Mit anderen Worten, bei Benzollösung ist die Wahrscheinlichkeit der Abweichung von der Translage unerwartet groß.

Für Chlorbromäthan, sowie für Dijodäthan treten die ganz analogen Erscheinungen auf, wie man sogleich aus den Tabellen VI und VII sieht. Die für Dichloräthan angestellte theoretische Berechnung wurde auch für Dibrom-, Chlorbrom-[2]) und Dijodäthan ausgeführt. Dabei setzt man das Gruppenmoment wie üblich gleich dem Dipolmoment des entsprechenden Methylhalogenides (für die CH_2Br-Gruppe $1{,}80 \cdot 10^{-18}$, für die CH_2J-Gruppe $1{,}65 \cdot 10^{-18}$) und β gleich dem Werte in Tabelle X. Die berechneten Werte sind in Tabelle XI mit den beobachteten verglichen. Man findet auch hier befriedigende Übereinstimmung zwischen den beiden.

Tabelle X.
Die Werte von $\beta \cdot 10^{14}$.

Lösungsmittel	C_2H_4ClBr	$C_2H_4Br_2$	$C_2H_4J_2$
Vakuum	13,37	16,85	—
Hexan	10,83	—	41
Heptan	10,82	14,80	—

Tabelle XI.
Die berechneten und beobachteten Dipolmomente*).

Gaszustand**)			Hexanlösung			Heptanlösung***)		
$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$	$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$	$T°K$	$m_{beob} \cdot 10^{18}$	$m_{ber} \cdot 10^{18}$
				a) 1,2-$C_2H_4Br_2$.				
339,12	0,93	0,93	273	0,79	0,86	243	0,75	0,84
367,78	0,98	0,98	298	0,91	0,90	263	0,88	0,87
405,22	1,03	1,04	323	0,92	0,94	283	0,91	0,91
435,76	1,09	1,08				303	0,97	0,94
						323	0,97	0,98
				b) 1,2-C_2H_4ClBr.				
338,93	1,08	1,08	248	0,95	1,03	223†)	0,93	0,96
368,22	1,12	1,14	273	1,04	1,08	243	0,99	1,01
405,28	1,19	1,20	298	1,15	1,14	263	1,06	1,05
435,60	1,27	1,25	323	1,21	1,19	283	1,12	1,10
						303	1,21	1,15
						323	1,20	1,19
						343	1,20	1,23
				c) 1,2-$C_4H_2J_2$.				
			298	0,44	0,49			
			323	0,56	0,51			

*) Alle Dipolmomente von anderen Verfassern wurden mit $P_E + P_A = 29{,}9$ für $C_2H_4Br_2$ bzw. 26,9 für C_2H_4ClBr umgerechnet.
) Zahn, Phys. Rev. **40, 291, 1932. — ***) Smyth und Kamerling, l. c.
†) Smyth, Dornte und Wilson, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4242, 1931.

1) Smyth und Kamerling, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2988, 1931.
2) Für C_2H_4ClBr muß man statt Formel (1)

$$m^2 = (\mu_1 - \mu_2)^2 + 2\mu_1\mu_2 \sin^2\Theta \left(\frac{1 + iJ_1\left(\frac{i\beta}{kT}\right)}{J_0\left(\frac{i\beta}{kT}\right)} \right)$$

anwenden, dabei μ_1 bzw. μ_2 das Dipolmoment der CH_2Cl- bzw. CH_2Br-Gruppe bedeutet.

Bei $C_6H_4(CH_2Br)_2$ wie bei $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ sind die beiden CH_2Br-Gruppen voneinander sehr weit entfernt und die Molekularpolarisation sollte viel größer als für $C_2H_4Br_2$ sein. In der Tat haben wir große Werte gefunden, die in Tabelle VIII wiedergegeben sind. Die Werte der Molekularpolarisation gemessen in den drei verschiedenen Lösungen sind untereinander fast gleich[1]), auf jeden Fall weniger verschieden wie bei $C_2H_4Br_2$.

Ehrhardt[2]) hat Röntgeninterferenzen an 1,2-$C_2H_4Cl_2$-Dampf beobachtet. Die von ihm erhaltene Streukurve konnte quantitativ auf Grund der obigen Annahme der verhinderten Rotation der beiden CH_2Cl-Gruppen erklärt werden.

Um das Problem der freien Drehbarkeit noch von anderer Seite her zu untersuchen, haben wir auch die Ramanlinien von $C_2H_4Cl_2$ studiert, und zwar mit besonderer Rücksicht auf die Intensitätsänderung. Die Intensität der Ramanlinien hängt von den Symmetrieeigenschaften der Eigenschwingung ab[3]). Es ist wohl möglich, daß in der Nähe einer bestimmten Lage [in diesem Fall der „Translage"[4])] die Eigen-Frequenz nicht stark variiert, wohl aber die Intensität durch die zugehörigen Symmetrieeigenschaften stark beeinflußt wird.

Man kann also erwarten, daß die Intensität der Ramanlinien sich ändert, wenn man die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Werte der Verdrehung ändert. Dies kann man durch die Veränderung des Lösungsmittels verwirklichen, wie wir oben aus den Dipolmessungen festgestellt haben.

Die Intensitätsmessung wurde immer an verdünnten Lösungen (Molenbruch 0,1) ausgeführt. Als Lösungsmittel wurden Hexan, Benzol, Äthyläther, Äthyl- und Methylalkohol verwandt. Wegen der großen DK. kann man bei der Dipolmessung Äthyl- und Methylalkohol als Lösungsmittel nicht anwenden; sie stellen hier aber geeignete Lösungsmittel dar, da sie einen anderen Einfluß als die nichtpolaren Lösungsmittel auf die Linienintensität ausüben.

Zu den Ramanaufnahmen konstruierten wir einen lichtstarken Glasspektrographen mit einem Öffnungsverhältnis von 1 : 5 und einer Dispersion bei 4000 Å von 12 Å pro Millimeter. Die erregenden Hg-Linien waren: 4047 Å und 4358 Å, deren Stokessche Ramanlinien für die Messung herangezogen wurden. Dabei haben wir zwei starke Linien mit den Wellenzahldifferenzen 653 und 752 ausgewählt[1]), da keine Linie des Lösungsmittels sie überdeckt. Die Photometerkurven der Ramanspektren sind in den folgenden Figuren (siehe S. 910) wiedergegeben. Die mit ω_1 und ω_2 versehenen Intensitätsmaxima entsprechen den beiden Ramanlinien mit den Wellenzahlen 653 und 752, erregt von 4047 und 4358 Å.

Bei dieser Messung haben wir die Expositionszeit so zu regulieren, daß die von den beiden Linien erzeugte Schwärzung auf den geradlinigen Teil der Schwärzungskurve fällt, was aber bei der großen Intensitätsdifferenz der beiden Linien nicht ausführbar ist. Wir haben deshalb diese Intensitätsmessung noch durch folgendes Verfahren ergänzt: Auf derselben photographischen Platte wurden viele Ramanspektren mit verschiedener Expositionszeit aufgenommen und die Expositionszeiten wurden verglichen, in welchen die beiden Linien die gleiche Schwärzung erzeugten. (Dabei haben wir natürlich den Untergrund in Betracht zu ziehen.) Diese Verhältnisse der Expositionszeiten betrugen: Bei reinem $C_2H_4Cl_2$ 1 : 1,4, bei Methylalkohollösungen 1 : 1,2, bei Äthylalkohollösung 1 : 1,3, bei Ätherlösung 1 : 2, bei Hexanlösung 1 : 5 und bei Benzollösung 1 : 1,5.

Die Photometerkurven sowie dieses Kontrollexperiment zeigen, daß je kleiner die DK. des Lösungsmittel ist, desto größer ist das Intensitätsverhältnis I(752)/I(653) der beiden Linien 653 und 752. Dabei bildet die Benzollösung eine Ausnahme und das Intensitätsverhältnis bei ihr erscheint so, als ob Benzol einen großen Wert der DK. besitze. (Eigentlich sollte man anstatt von der DK. hier etwa von „Polarität" sprechen, um die molekulare Feldstärke des Lösungsmittels anzudeuten. Bei den von uns verwandten Lösungsmitteln nimmt diese Feldstärke mit wachsender DK. zu, wir benutzen deshalb doch die wohldefinierte DK. zur Charakterisierung. Eine Ausnahme bildet Benzol, es ist eine makroskopisch dipollose, doch mikroskopisch stark polare Substanz.)

Diese Tatsache läuft parallel mit der, welche wir bei der Dipolmessung beobachteten, und wir können das so auffassen, daß das Intensitätsverhältnis I(752)/I(653) mit zunehmender Anzahl von Molekülen in der Translage wächst. Daß Benzol sich hier wie ein polares Lösungsmittel verhält, stimmt sehr schön mit der bei der Dipolmessung beobachteten Erscheinung überein, daß

1) Auch hier fand Herr Harada keine Assoziation von $C_6H_4(CH_2Br)_2$ in verdünnter Benzollösung.

2) Ehrhardt, l. c.

3) Nach den Werten von β in Tabelle I und des Trägheitsmomentes der CH_2Cl-Gruppe ist es leicht zu verstehen, daß die Verdrillungsrotation der beiden Gruppen langsamer als die Kernschwingung erfolgt. Infolgedessen können wir die Intensität der Ramanlinien bestimmen, indem wir die Placzeksche Intensitätsregel für die Kernschwingung bei festgehaltener Lage der Verdrehung untersuchen (Placzek, Leipziger Vorträge 1931).

4) Man sieht aus der Verteilungsfunktion, daß der größte Teil der Moleküle sich in der Nähe der Translage befindet.

1) Bei der Lösung wurde eine kleine Änderung der Wellenzahldifferenz beobachtet, darüber werden wir demnächst berichten.

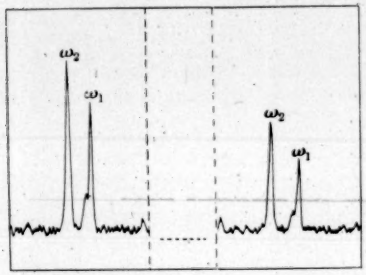


Fig. 2.
Reine Substanz.

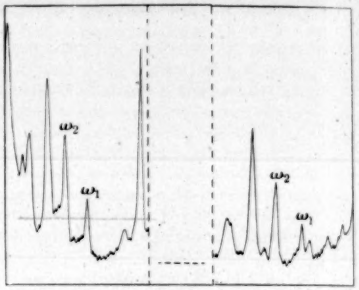


Fig. 5.
In $(C_2H_5)_2O$ $(x = 0{,}1)$.

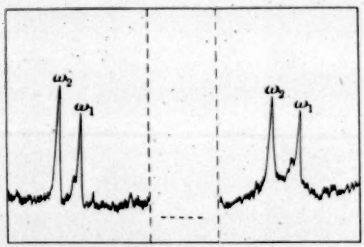


Fig. 3.
In CH_3OH $(x = 0{,}1)$.

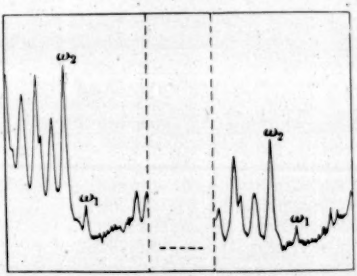


Fig. 6.
In C_6H_{14} $(x = 0{,}1)$.

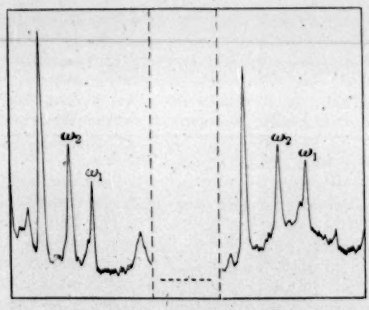


Fig. 4.
In C_2H_5OH $(x = 0{,}1)$.

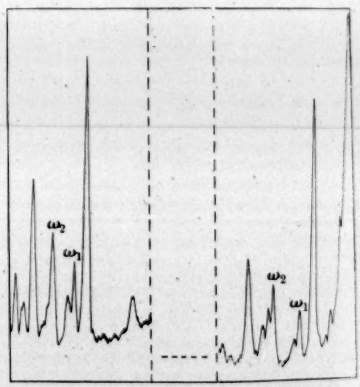


Fig. 7.
In C_6H_6 $(x = 0{,}1)$.

Fig. 2—7. Die Ramanlinien $\omega_1 = 653$ und $\omega_2 = 752$ von 1,2-$C_2H_4Cl_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln. (Erregende Frequenz 4053 und 4358 Å.)

die Wahrscheinlichkeit der Abweichung von der Translage bei Benzollösung viel größer ist als man nach der DK. des Benzols erwartet. Nun ist $C_2H_4Cl_2$ selbst eine polare Substanz und es ist zu erwarten, daß das Intensitätsverhältnis bei der reinen Flüssigkeit sich wie bei den polaren Lösungen verhält. Diese Erwartung erfüllte sich in der Tat, wie man sofort aus den Fig. 2, 3 und 4 ersieht.

In seinen umfangreichen Untersuchungen an den Ramanspektren der Moleküle mit freidrehbaren Gruppen hat Kohlrausch[1]) diese beiden Linien dem Vorhandensein der freien Drehbarkeit zugeschrieben. Für den Verdrehungszustand hat er aber nur zwei ausgezeichnete Lagen angenommen, d. h. die Cislage und die Translage (oder die aus der Cislage durch Verdrehung um 70° hervorgehende Lage). Bei den zahlreichen von ihm gegebenen Beispielen (meistens monohalogenierte Kohlenwasserstoffe) hat er die Linie, die ungefähr mit der des Äthylderivats übereinstimmt, der gestreckten Form (in unserem Fall der Transform) zugeordnet. Diese Zuordnung ist aber bei $C_2H_4Cl_2$ nicht gestattet, da diese mit der Beobachtung in Widerspruch steht, wie im folgenden kurz erläutert wird. Falls man die Beobachtungsergebnisse bei der Dipolmessung mit den von Kohlrausch gegebenen zwei Molekülformen erklären will, müßte man beim Lösungsmittel größerer DK. eine zunehmende Anzahl Moleküle in der Cislage annehmen, da das Dipolmoment der Cisform größer als das der Transform oder jener Zwischenform ist. (Bei Transform ist das Dipolmoment gleich null.) Da Äthylchlorid C_2H_5Cl die starke Linie von 655 hat, sollte man 653 von $C_2H_4Cl_2$ der Transform und infolgedessen 752 der Cisform zuordnen und es wäre also zu erwarten, daß das Intensitätsverhältnis I (752)/I (653) mit zunehmender DK. des Lösungsmittels zunimmt. Wir haben in Wirklichkeit aber das gerade Gegenteil beobachtet.

Die näheren Angaben über das Experiment werden demnächst in: „Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research, Japan" erscheinen. Messungen an anderen Substanzen sind im Gang [für $C_2H_4Br_2$ wurde vorläufig dieselbe Erscheinung wie für $C_2H_4Cl_2$ beobachtet[2])].

1) Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. B **18**, 61, 1932. In seiner Mitteilung berichtete Kohlrausch, daß das Intensitätsverhältnis I (752)/I (653) der Ramanlinien mit zunehmender Temperatur abnimmt, und zwar zwischen 6° und 76° von rund 1,6 auf 1,4. Diese Beobachtung wird schön von unserem Standpunkt aus erklärt, da die Anzahl Moleküle in der Translage mit zunehmender Temperatur abnimmt.

2) Anmerkung bei der Korrektur: Wir möchten in diesem Zusammenhang noch auf die Arbeit von A. E. van Arkel und J. L. Snoek in Zeitschr. physikal. Chem. (B) **18**, 159, 1932 hinweisen.

Herrn Professor M. Katayama danken wir bestens für seine wertvollen Ratschläge zu dieser Arbeit. Für die Konstruktion des Spektrographen sind wir den Herren Professor M. Kiuchi und Dr. Y. Fujioka im selben Sinne zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir dem „Nippon-Gakujutsushinkokai", das die zur Durchführung notwendigen Mittel zur Verfügung gestellt hat.

Tokio, Chemisches Institut, Wissenschaftliche Fakultät, Kaiserliche Universität.

(Eingegangen 3. Juli 1934.)

Der Zusammenhang zwischen rotatorischer und translatorischer Viskosität.

Von J. L. Snoek.

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven (Holland).

Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Dipolsubstanzen in den zwei unpolaren Lösungsmitteln CCl_4 und C_6H_6 gelöst und die Verhältnisse der Zähigkeit der Lösung (η) zu der des Lösungsmittels (η_0) $K = \frac{\eta}{\eta_0}$ bestimmt. Die Größe $K - 1$ erwies sich stets in Benzol als algebraisch größer als in CCl_4. Unter Anwendung einer verallgemeinerten Form der Einsteinschen Gleichung für die Zähigkeit von Suspensionen kann man diesen Effekt in Beziehung bringen mit der Bildung einer Solvathülle im Benzol.

Zu den gleichen Schlüssen wird man geführt durch die Debyeschen Messungen der Relaxationszeit τ einer Dipolsubstanz in CCl_4 und C_6H_6 als Lösungsmittel. Damit ist wenigstens qualitativ ein Zusammenhang zwischen den Bestimmungen der „rotatorischen" und „translatorischen" Zähigkeit hergestellt.

Die „translatorische" Methode wurde auch auf dipolfreie Substanzen ausgedehnt und es konnte gezeigt werden, daß das Auftreten einer Solvathülle vom Vorhandensein von Partialmomenten im Molekül abhängt.

Für Substanzen ohne Partialmomente kehrt sich das Vorzeichen des Effekts um. Das wird der Auflockerung der Benzolmoleküle durch die indifferenteren Moleküle des gelösten Stoffes zugeschrieben.

Eine allgemeinere Theorie, die die gegenseitigen Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelösten und auch die Londonschen Anziehungskräfte in Betracht zieht, wird später gegeben werden; es soll dann auch der Zusammenhang mit Löslichkeits- und Assoziationserscheinungen behandelt werden.

I. Fragestellung.

P. Debye[1]) hat kürzlich eine Methode angegeben, welche gestattet, die Relaxationszeiten von Dipolmolekülen in verdünnter, dipolfreier Lösung mittels dielektrischer Verlustmessungen zu bestimmen und somit über die Viskositätserscheinungen bei Rotation quantitative Ergebnisse zu erhalten.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **35**, 101, 1934.

Aus den dort erhaltenen Resultaten erhellt sofort, daß die Relaxationszeiten in Lösungen von Benzol viel höher sind als seiner Viskosität entspricht.

Seine Untersuchungen haben uns Anlaß gegeben, die aus elektrischen Messungen gewonnenen Viskositätsdaten zu vergleichen mit den auf mechanischem Wege bestimmten, um so mehr, als wir aus dielektrischen Untersuchungen[1]) bestimmte Vorstellungen gewonnen hatten über das gegenseitige Verhalten von Dipolmolekülen und dipolfreien Lösungsmitteln.

Betrachtet man nämlich das dielektrische Verhalten schwach assoziierender Substanzen, wie Acetonitril in Lösungen von Hexan, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol, so ist aus den Messungen zu schließen, daß die Assoziation in der erwähnten Reihenfolge abnimmt. Die Erklärung für diese Tatsache wurde darin gesucht, daß bei Einlagerung eines Dipolmoleküls in eine Umgebung von Benzolmolekülen mehr Energie gewonnen wird als z. B. in Hexan. Dadurch sucht sich die freie Oberfläche zu vergrößern, d. h. der Assoziationsgrad nimmt ab. Man kann es auch so ausdrücken, daß die Assoziationsenergie der Acetonitrilmoleküle teilweise kompensiert wird durch die Energie der Assoziation von Acetonitril mit Benzol und dadurch zu klein wird, um die Vereinigung dieser Moleküle zu bewirken.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Dipolmolekülen und den Benzolmolekülen hängt wieder zusammen mit den starken intermolekularen Feldern der letzteren, sowie diese sich z. B. auch im speziellen Verhalten von Benzol dem Äthylenchloridmolekül gegenüber äußern[2]).

Andererseits war wenigstens in einem einfachen Fall[3]) von uns weitgehende Proportionalität zwischen der Viskosität des Lösungsmittels und der Relaxationszeit gefunden, namentlich für Rizinusöl und rizinolsaures Methylester.

Wenn also Debye bemerkt, daß kein einfacher Zusammenhang zu bestehen scheint zwischen den gefundenen Relaxationszeiten und der Viskosität des Lösungsmittels, so hängt dies u. E. weder mit dem speziellen Bau des Dipolmoleküls noch mit der Verschiedenheit der experimentellen Technik (in dielektrischen Versuchen wird das Molekül gedreht, in Viskositätsmessungen fortbewegt) zusammen, sondern an erster Stelle damit, daß verschiedene Lösungsmittel in verschiedenem Maße zur Bildung eines Solvatmantels um das Molekül (wodurch das effektive Volumen vergrößert wird) neigen.

Im Einklang mit Obigem steht die Tatsache, daß eine einfache Proportionalität zwischen Relaxationszeit und Viskosität wohl gefunden wurde in dem Fall, wo die Viskosität mittels der Temperatur variiert wurde[1]). Die Solvatation störte hierbei nicht, weil sie nicht vorhanden war.

Wenn wir also das Auftreten großer Relaxationszeiten in Benzollösung durch Solvatation zu erklären versuchten und andererseits einen weitgehenden Parallelismus zwischen den rotatorischen und den translatorischen Viskositätserscheinungen vermuteten, so lag es auf der Hand, eine Prüfung unserer Auffassung an Hand gewöhnlicher Viskositätsmessungen zu versuchen.

Dies gelingt nun unerwartet einfach, wenn auch nur qualitativ, indem man von den Betrachtungen Einsteins über die Viskosität von Suspensoiden ausgeht.

Nach Einstein[2]) verursacht die Lösung oder Suspension einer gewissen Zahl von Teilchen, die jedes für sich groß sind im Vergleich zu den Molekülen der umgebenden Flüssigkeit, mit einem Gesamtvolumen von Φ pro cm³ die Viskositätserhöhung K:

$$K = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\,\Phi. \qquad (1)$$

Man kann diese Formel dazu benutzen, um aus der Größe von K den Betrag von Φ zu ermitteln, und daraus auf etwaige Solvatation schließen. Für Lösungen von Zuckermolekülen in Wasser hat die Formel noch genügende Gültigkeit. Sie verliert natürlich sehr an Bedeutung, sobald die gelösten Teilchen ungefähr von der gleichen Größe sind wie die Moleküle des Lösungsmittels. Statt des konstanten Faktors 2,5 wird man eine Funktion f der relativen Teilchengröße einsetzen müssen.

(Bezeichnet man das Verhältnis $\frac{v_2}{v_1}$ der Teilchengrößen mit x, so wird für $x = \infty$ $f(x) = 2{,}5$ und für $x = 1$ $f(x) = 0$. Im Zwischengebiet erwartet man für f ein monotones Ansteigen mit x.)

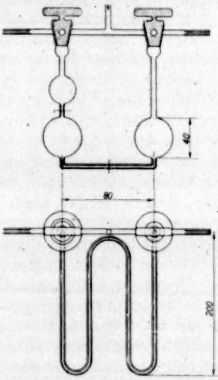
Immerhin wird die Formel wertvoll sein in dem Falle, wo man Lösungen einer nicht assoziierenden Dipolsubstanz in Lösungsmitteln von angenähert gleicher Teilchengröße untersucht (z. B. Nitrobenzol in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff). Die Solvatation wird sich dann nämlich auf zwei Weisen äußern: erstens ändert sich die Größe Φ, da das effektive Gesamtvolumen zunimmt, zweitens wird auch die Funktion f sich ändern und zwar im gleichen Sinne wie Φ. Man erwartet also in Benzol größere Werte von $K - 1$ wie in CCl_4.

1) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Physik. Zeitschr. **35**, 187, 1934.
2) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Zeitschr. f. phys. Chem. B **18**, 161, 1932.
3) J. L. Snoek, Physica **12**, 234, 1932.

1) J. L. Snoek, Physica **12**, 234, 1932.
2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 289, 1906; **34**, 591, 1911.

II. Experimentelles.

Die experimentelle Anordnung stellte keine besonderen Anforderungen. Die Viskositätsmessungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 25° ± 0,01 C mittels der gewöhnlichen Durchströmungsmethode ausgeführt. Es wurde mit einem konstanten Überdruck von etwa 1 m Wasser gearbeitet. Die Schwerkraft wurde dadurch eliminiert, daß am Beginn und am Ende des Experimentes das mittlere Flüssigkeitsniveau gleich hoch war (s. Figur).



Um möglichst genaue Werte von $\frac{\eta}{\eta_0}$ zu bekommen, wurde erst die Durchströmungszeit des Lösungsmittels bestimmt und dann eine abgewogene Menge der Dipolsubstanz hinzugegeben, wonach das Experiment wiederholt wurde.

Natürlich sind nur die Werte von $K - 1$ für unendlich verdünnte Lösungen interessant. Dazu wären die Meßresultate zu extrapolieren auf die Konzentration Null. Es stellte sich aber heraus, daß im Bereiche von Null bis 10 Proz. immer ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen $K - 1$ und der Konzentration vorhanden war. Die Kurve war stets um einige Prozente nach oben gekrümmt.

Es wurde nun so verfahren, daß $K - 1$ bestimmt wurde für die Konzentrationen 0,05 und 0,10 (gemeint ist die Volumenkonzentration) und daraus der Wert für 0,07 interpoliert. Dieser Wert war also immer etwas höher, als man aus der Anfangsneigung der Kurve extrapolieren würde.

An Hand dieser Zahl lassen sich die experimentellen Ergebnisse schon leicht übersehen. Würde die Einsteinsche Gleichung Gültigkeit haben, so würde sich also für $K - 1$ ergeben $2{,}5 \cdot 0{,}07 = 0{,}175$. In den Tabellen ist immer das Hundertfache von $K - 1$ angegeben. Für Nujol in CCl_4 [$100\,(K-1) = 13{,}9$] wird also ein Wert gefunden, der schon ziemlich in der Nähe des Grenzwertes für große, nicht solvatierte Moleküle liegt.

Die Genauigkeit einer η-Bestimmung war etwa $1^0/_{00}$. In den Tabellen bedeutet das eine Unsicherheit von 1–2 Einheiten in der ersten Dezimale.

Für unsere Versuche, welche nur orientierenden Charakter haben, war diese Genauigkeit völlig hinreichend.

III. Meßresultate.

Die Messungen haben unsere Erwartungen vollauf bestätigt, da wir für Lösungen von Nitrobenzol, Orthodichlorbenzol, Amylnitrit, Amylazetat, α-Monobromnaphthalin und Pyridin ohne Ausnahme einen größeren Wert von $K - 1$ in Benzol fanden wie in Kohlenstofftetrachlorid (s. die Tabelle I).

Tabelle I.

	CCl_4	C_6H_6
Nitrobenzol	2,1	5,0
O-Dichlorbenzol	1,2	3,6
Amylnitrit	− 5,1	− 3,2
Amylazetat	− 2,2	− 0,8
Monobromnaphthalin	7,7	9,5
Pyridin	1,4	3,0

Wie schon erwähnt beziehen sich die Zahlen in den Tabellen immer auf eine Konzentration von 7 Proz. und geben den hundertfachen Wert von $K - 1$.

Wo negative Werte auftreten, ist natürlich der algebraische Wert maßgebend und nicht der Absolutwert.

Bis dahin sieht alles einfach aus. Es bliebe nur noch zu beweisen, daß für dipolfreie Substanzen die $K - 1$-Werte einander gleich sind. Hier stellt sich jedoch die Sachlage merklich komplizierter heraus als wir uns bisher vorgestellt hatten, doch läßt sich das Ganze bei einer näheren Betrachtung zu einem einheitlichen Bild vereinigen.

Aus Messungen an den dipolfreien Substanzen Paradichlorbenzol, Naphthalin, Dekalin, Paraffinöl und Nujol (auch hauptsächlich gesättigte aliphatische Verbindungen) ergaben sich die Resultate der Tabelle II.

Tabelle II.

	CCl_4	C_6H_6
P-Dichlorbenzol	− 0,1	+ 3,4
Naphthalin	5,0	7,9
Dekalin	3,9	3,1
Paraffinöl	12,6	9,3
Nujol	13,9	10,0

Es kommt für *P*-Dichlorbenzol und Naphthalin ein gleich großer positiver Effekt heraus wie für die Dipolsubstanzen der Tabelle I, d. h. $K-1$ für Benzol ist größer als für CCl_4. Für die übrigen Substanzen tritt aber nicht Null, sondern ein negativer Unterschied auf.

Das Verhalten von *P*-Dichlorbenzol und Naphthalin läßt sich auf Grund von allem, was in den letzten Jahren über die Kohäsionsenergie organischer Substanzen bekannt geworden ist, leicht erklären. Wegen des schnellen Abfalls der in Frage kommenden Energien (mit r^6) ist nämlich nicht das äußere Dipolmoment, sondern die Summe der Partialmomente in erster Linie maßgebend für das Auftreten von Solvatation. Einzelheiten siehe in den Ausführungen von A. E. van Arkel und J. L. Snoek[1]) über den Zusammenhang zwischen Dipolmoment und Kohäsion. Daraus erklären sich vorläufig die positiven Effekte von *P*-Dichlorbenzol und Naphthalin in Benzol. Weshalb aber die negativen Effekte von nach unseren gegenwärtigen Erkenntnissen wirklich dipolfreien Substanzen[2]) wie Dekalin und Paraffinöl in Benzol? Hier stoßen wir auf einen neuen Effekt. Um diesen zu erklären, müssen wir bedenken, daß die starken Molekularfelder des Benzols nicht nur Fremdmoleküle, sondern auch die eigenen Moleküle angreifen, die dadurch gewissermaßen „verkettet" sind. Bringt man nun in die Flüssigkeit indifferente Substanzen hinein, so lagern sich zwischen die Benzolmoleküle lockernde Elemente hinein; die Flüssigkeit wird gewissermaßen „geschmiert".

Bei den CCl_4-Molekülen tritt ein derartiger Effekt natürlich nicht auf, da sie nicht stark verkettet sind. Wir geben diese Vorstellung als eine vorläufige Erklärung, haben aber vor, später auf die ganze Frage in breiterem Rahmen zurückzukommen, wobei sowohl Dipolkräfte als Londonkräfte unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt studiert werden und zugleich der Zusammenhang mit Löslichkeits- und Assoziationsverhältnissen erläutert werden wird.

1) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **51**, 1081, 1932; **52**, 719, 733, 1013, 1933; **53**, 91, 246, 1934.

2) Vgl. insbesondere A. E. van Arkel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **53**, 246, 1934.

(Eingegangen 8. August 1934.)

Innere Gleichgewichte in den festen Phasen II[1]).

Von A. Smits.

1. Im Jahre 1933 hat Ehrenfest[2]) den Namen Umwandlungen zweiter Ordnung eingeführt für den hypothetischen Fall, daß bei der Umwandlungstemperatur nicht die Entropie η und das Volumen V[3]) sich sprungweise ändern, sondern daß nur die zweiten Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach Temperatur und Druck sich unstetig ändern, während die Entropie und das Volumen dieselben bleiben. Nur die spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient usw. würden bei der Unstetigkeitstemperatur einen Sprung zeigen.

Im Anschluß an diese Betrachtungen von Ehrenfest haben K. Clusius und A. Perlick[4]) versucht, mittels eigener Versuche und denen von Heuse[5]) darzutun, daß die Umwandlung im festen Methan bei $-252{,}8°$ zum Typus der Umwandlungen zweiter Ordnung gehört. Ich bin aber der Meinung, daß dieser Schluß mindestens voreilig genannt werden muß.

Erstens hätte durch Dampfdruckmessungen vor und nach partieller Verdampfung die Reinheit des Methans festgestellt werden müssen. — Man kann bei derartigen Untersuchungen auf die Reinheit des Stoffes nicht genug Sorgfalt verwenden, weil ein vertikaler Sprung in der V, T-Figur durch eine äußerst geringe Verunreinigung in eine mehr oder weniger steil kontinuierlich verlaufende Kurve verwandelt werden kann.

Zweitens können wir aus eigener Erfahrung behaupten, daß, wenn bei derartigen Untersuchungen die Temperatur nicht längere Zeit innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen konstant gehalten wird (eine sehr schwierige Aufgabe beim Arbeiten bei sehr niedrigen Temperaturen), keine entscheidenden Resultate erhalten werden können. Es leuchtet also ein, daß hier unbedingt eine statische Arbeitsmethode angewandt werden muß.

Daß es notwendig ist, die hier genannten Vorsichtsmaßregeln mit peinlichster Sorgfalt zu beachten, haben wir in einer neueren Arbeit über Ammoniumchlorid[6]) zeigen können.

Auf Grund der von Simon[7]) erhaltenen Resultate wurde allgemein angenommen, daß

1) Anmerkung der Schriftleitung: Das Erscheinen der bereits am 26. April 1934 eingegangenen Arbeit ist durch die notwendige Auseinandersetzung mit den Herren Clusius und Perlick leider stark verzögert worden.

2) Kon. Akad. v. Wet. **36**, 153, 1933.

3) Die ersten Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach Temperatur und Druck.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **24**, 313, 1934.

5) Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **147**, 266, 1930.

6) Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **166**, 97, 1933.

7) Ann. d. Phys. **68**, 241, 1922; Zeitschr. f. phys. Chem. **129**, 339, 1930; Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 255, 1930.

diese Substanz bei zirka — 30° eine Umwandlung erleidet, welche nicht als eine diskontinuierliche oder heterogene, sondern als eine stark verlaufende homogene Umwandlung aufgefaßt werden soll.

Bei dilatometrischer Untersuchung von Ammoniumchlorid in einem Thermostat mit einer sehr genauen und empfindlichen Temperaturregulierungseinrichtung wurde von uns gefunden, daß nach einer homogenen Vorbereitung bei niedrigeren Temperaturen, das Volumen sich bei Temperaturerhöhung und auch bei Temperaturerniedrigung sprungweise ändert.

Der Sprung trat bei Temperaturerhöhung bei — 30,5° und bei Temperaturerniedrigung bei — 30,8° auf.

Die Aufwärmungs- sowie die Abkühlungskurve, an und für sich betrachtet, sehen also gerade so aus, wie sie die Theorie für eine heterogene Umwandlung erwarten läßt. Aus diesem Grunde wurde geschlossen, daß es sich hier, vollkommen im Gegensatz zu der allgemeinen Meinung, um eine heterogene Umwandlung handelt, welche von einer homogenen Umwandlung vorbereitet wird. Dabei tritt noch eine Nebenerscheinung auf, welche wir heterogene Hysterese genannt haben.

Nach der Theorie der Allotropie kann eine heterogene Umwandlung ohne Gitterstrukturänderung auftreten, und hier ist zum erstenmal ein Beispiel dafür gefunden.

Die Untersuchung des thermischen und kalorischen Verhaltens des Methans bei — 252,8° durch Clusius und Perlick[1]) und die Resultate von Heuse[2]) liefern meines Erachtens nicht den Beweis für das Bestehen einer Umwandlung zweiter Ordnung im Sinne von Ehrenfest.

Ein Blick auf die V-, T-Figur von Heuse genügt, um zu sehen, daß die erhaltenen Resultate viel zu ungenau sind, um die sehr subtile Frage nach der Art der Umwandlung zu beantworten. Die Bemerkungen in der Abhandlung von Clusius l. c. Seite 325, oben, sind daher auch nicht zu rechtfertigen.

Wir fanden beim Ammoniumchlorid beim Abwärtsmessen größere Mol-Volumina als in der umgekehrten Richtung, und zwar, wie oben gesagt, über 0,3° im heterogenen Hysteresegebiet, welches von zwei sprungweisen Änderungen begrenzt ist.

Solange man die Volumenkurve des Methans nicht mit viel größerer Genauigkeit an dem vollkommen reinen Körper bestimmt hat, läßt sich die Frage, ob Methan den Umwandlungstypus von NH_4Cl zeigt oder nicht, unmöglich entscheiden.

1) l. c.
2) l. c.

Obwohl es natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß sich in der Natur Umwandlungen abspielen, welche zu dem von Ehrenfest angegebenen Typus gehören, ist es, meiner Ansicht nach, nicht wahrscheinlich, daß die bei Methan gefundene Umwandlung zu diesem Typus gehört.

2. Im Zusammenhang mit dem Vorangehenden sei auf die folgenden theoretischen Schlußfolgerungen hingewiesen, welche zwingend aus der Theorie der Allotropie hervorgehen.

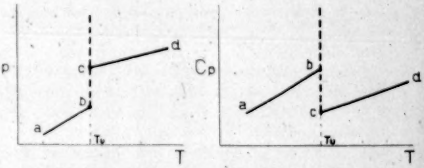


Fig. 1a. Fig. 1b.

In der ersten Abhandlung über „Innere Gleichgewichte in den festen Phasen“[1]) sind an Hand der Theorie der Allotropie einige mögliche Typen von C_p, T-Figuren besprochen[2]).

Wenn in einem System eine heterogene Umwandlung auftritt und die Verschiebung des inneren Gleichgewichts in den beiden festen Phasen als Funktion der Temperatur ist nur gering, so hat die C_p, T-Kurve den durch die Figuren 1 oder 1a angegebenen Verlauf. T_u ist die Umwandlungstemperatur, wo C_p bei einer endlichen Umwandlungswärme unendlich wird.

Ändert sich die Lage des inneren Gleichgewichts in den festen Modifikationen in der Umgebung der Temperatur der heterogenen Umwandlung stark mit der Temperatur, so bekommt man z. B. statt Fig. 1 die Fig. 2.

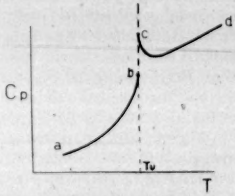


Fig. 2.

1) Physik. Zeitschr. **31**, 376, 1930; siehe auch „Die Theorie der Allotropie“.

2) Es wurde nur der untere Teil der pseudobinären mit der darinliegenden unären (T, X-) Figur gegeben. Sie enthält also nur das pseudobinäre Entmischungsgebiet des festen Zustandes und die Linie für die inneren Gleichgewichte in dem festen Zustand, welche dem unären System angehört.

Haben wir ein System von zwei Pseudokomponenten, die sich miteinander in innerem Gleichgewicht befinden, so besteht auch die Möglichkeit, daß das innere Gleichgewicht innerhalb eines gewissen Temperatur-Intervalls eine relativ starke Änderung mit der Temperatur erfährt, ohne daß jedoch eine heterogene Phasenumwandlung auftritt. Betrachten wir zum Beispiel ein System von zwei Pseudokomponenten, welches eine Entmischungslinie mit einem oberen kritischen Mischungspunkt besitzt, so kann man verschiedene Fälle unterscheiden, abhängig von der Lage der Linie des inneren Gleichgewichts in der festen Phase. Die Fig. 3, 4 und 5 geben drei dieser Möglichkeiten an.

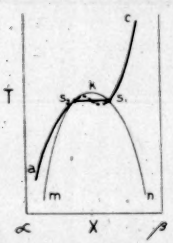


Fig. 3.

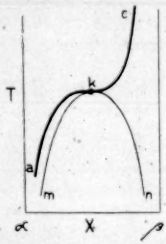


Fig. 4.

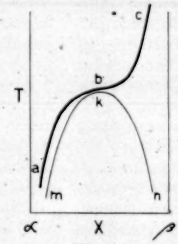


Fig. 5.

Im ersten Fall (Fig. 3) zeigt das System eine heterogene Umwandlung (Koexistenz der festen Phasen S_2 und S_1); im zweiten Fall (Fig. 4) berührt die innere Gleichgewichtslinie akc der Entmischungslinie des Pseudosystems mkn im oberen kritischen Punkt, und in diesem Berührungspunkt besitzt die innere Gleichgewichtslinie eine horizontale Tangente.

Im dritten Fall (Fig. 5) findet keine Berührung der inneren Gleichgewichtslinie und der Entmischungslinie statt, und die Tangente im Inflexionspunkte b ist nicht mehr horizontal.

Bei näherer Betrachtung der Fig. 3 zeigt sich, daß, je mehr sich die koexistierenden Phasen S_1 und S_2 dem Punkt k nähern, die Umwandlungswärme desto kleiner wird, dasselbe gilt für die Volumänderung.

In dem Fall Fig. 4 sind im Punkt k der inneren Gleichgewichtslinie sowohl die Umwandlungswärme als die isotherme Volumänderung bei der Umsetzung Null geworden, gerade wie im Ehrenfestschen Fall. Und im Fall 5 werden die Wärme und Volumeffekte bei dem Inflexionspunkt noch äußerst klein oder praktisch null sein können.

Es sei hier ausdrücklich betont, daß, wenn ein Teil der Umwandlung kontinuierlich und ein Teil diskontinuierlich verläuft, wie in Fig. 3, der Wert von $\frac{dp}{dT}$ der Umwandlung nach Clapeyron selbstverständlich aus den Werten von $\triangle\eta$ und $\triangle v$ der heterogenen Umwandlung berechnet werden soll, und daß die homogene Vorbereitung nicht in die Berechnung hineingezogen werden darf[1]).

Es leuchtet ein, daß die hier gegebenen Figuren ohne weiteres anwendbar sind für den Fall, daß das Pseudosystem eines sogenannten einfachen Stoffes Entmischung im flüssigen Zustande zeigt. Die Linie mkn gibt dann die bei verschiedenen Temperaturen koexistierenden flüssigen Phasen im Pseudosystem an, und wenn man S_1 und S_2 durch L_1 und L_2 ersetzt, so gibt Fig. 3 eine der noch nicht mit Sicherheit realisierten Möglichkeiten wieder (vielleicht

1) Im Zusammenhang hiermit sei darauf hingewiesen, daß die Bemerkung von Clusius l. c., in der „Note", S. 325, unrichtig ist.

Weiter sei hier noch betont, daß, wenn nach Clusius der Wert von $\frac{dp}{dT}$ gut durch $\frac{\triangle C_p}{T\triangle\left(\frac{\delta r}{\delta T}\right)_p}$ wiedergegeben wird, dieses hier auch der Fall sein wird für den Wert $\frac{C_p}{T\left(\frac{\delta r}{\delta T}\right)_p}$ gleich vor dem Abfall. — Wenn man nämlich die heterogene Umwandlung wie eine homogene Umwandlung über ein sehr enges Temperaturgebiet auffaßt, so kann man schreiben

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\delta\eta}{\delta r} = \frac{\int \frac{C_p}{T} dT}{\int \left(\frac{\delta r}{\delta T}\right)_p dT},$$

und wenn nun, wie es bei Methan der Fall ist, in dem sehr engen Temperaturgebiet der heterogenen Umwandlung die Werte von C_p und $\frac{\delta r}{\delta T}$ auf einen sehr kleinen Bruchteil der Werte vor der Umwandlung abfallen, so kann man die Integrale in Zähler und Nenner, nach der homogenen Vorbereitung und gleich vor der heterogenen Umwandlung, den Werten $\frac{C_p}{T}$ und $\left(\frac{\delta r}{\delta T}\right)_p$ proportional ansetzen, so daß man dann schreiben kann:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\frac{C_p}{T}}{\left(\frac{\delta r}{\delta T}\right)_p},$$

was unter den hier genannten Umständen gleichbedeutend ist mit

$$\frac{\triangle\frac{C_p}{T}}{\triangle\left(\frac{\delta r}{\delta T}\right)_p}.$$

liefert flüssiges Helium das erste Beispiel), wobei ein Umwandlungsgleichgewicht in der flüssigen Phase auftritt. Aber auch die in Fig. 4 und Fig. 5 angegebenen Fälle können bei Entmischung im flüssigen Gebiet des Pseudosystems auftreten.

Wichtig scheint es mir, noch zu bemerken, daß es nach diesen Betrachtungen vorkommen wird, daß bei Änderung des Druckes eine stark verlaufende homogene Umwandlung in der festen oder in der flüssigen Phase in eine heterogene Umwandlung übergeht.

Betrachten wir nochmals die Figuren 3, 4 und 5, so ist zu bemerken, daß, wie klein im Fall Fig. 3 die Umwandlungswärme auch ist, eine C_p, T-Figur, wie z. B. Fig. 2, gefunden wird.

Aber auch im Fall der Fig. 5 kann die C_p, T-Figur eine Gestalt haben, welche praktisch mit Fig. 2 übereinstimmt. Der Unterschied besteht nur darin, daß die zwei Äste bei einer bestimmten Temperatur nicht bis ins Unendliche verlaufen, sondern einen Maximumwert erreichen, wo sie kontinuierlich ineinander übergehen. Auf Grund experimenteller Daten würde man auf eine scharfe Spitze schließen, doch im wesentlichen existiert ein, könnte man sagen, spitzer kontinuierlicher Übergang in endlicher Höhe. — Bei einem gewissen Wert des Winkels der Tangente im Inflexionspunkt der Kurve abc mit der X-Achse wird die kontinuierliche Gestalt der Spitze sich zuerst experimentell zeigen.

Es ist einleuchtend, daß es in der Praxis äußerst schwierig sein kann, zwischen den durch die Fig. 3, 4 und 5 dargestellten Fälle, zu entscheiden, besonders wenn die Phasen S_1 und S_2 sehr nahe aneinander liegen, oder wenn die Tangente im Inflexionspunkt der Linie abc beinahe horizontal ist. — Nur das Studium eines derartigen Systems von größter Reinheit, mit Hilfe einer statischen Untersuchungsmethode von großer Genauigkeit ausgeführt, kann entscheiden, wie die wirkliche Art der Umwandlung ist. Daß man die erhaltenen Resultate mit großer Vorsicht verwerten muß, zeigt das obengenannte Beispiel der Umwandlung in dem festen Ammoniumchlorid.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß man auf Grund der theoretischen Betrachtungen von Pauling[1]) jetzt schon sagen kann, was die Pseudokomponenten des Stoffes NH_4Cl sind. Die eine Pseudokomponente ist ein Stoff, der aus NH_4Cl-Molekülen besteht, in welchen die NH_4-Gruppen nur oszillieren, während in der anderen Pseudokomponente alle NH_4-Gruppen rotieren.

1) Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

Im Temperaturgebiet der homogenen Vorbereitung nimmt die Anzahl NH_4Cl-Moleküle mit rotierenden NH_4-Gruppen, welche neben NH_4Cl-Molekülen mit oszillierenden NH_4-Gruppen vorhanden sind, kontinuierlich auf Kosten der letzten Moleküle zu.

Bei einer gewissen Konzentration an Molekülen mit rotierenden NH_4-Gruppen ist aber, wie aus unseren Untersuchungen folgt, eine weitere Zunahme dieser Konzentration in derselben homogenen Phase nicht mehr möglich, und es tritt eine Zweiphasenkoexistenz auf, wobei die eine homogene Phase, z. B. X_1 Moleküle mit rotierenden und $1 - X_1$ Moleküle mit oszillierenden NH_4-Gruppen, und die andere X_2 Moleküle mit rotierenden und $1 - X_2$ Moleküle mit oszillierenden NH_4-Gruppen enthält.

Die Pseudokomponenten, zwischen welchen nur relativ kleine Unterschiede bestehen, sind also im festen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar.

Wenden wir die hier gegebenen Betrachtungen auch auf die beim flüssigen Helium beobachteten Erscheinungen an, so stellt man sich natürlich sofort die Frage, was dann in diesem Fall die Pseudokomponenten sein können.

Die Zeit ist noch nicht gekommen, diese Frage mit einiger Sicherheit beantworten zu können. Es scheint möglich, daß bei niedrigen Temperaturen in der flüssigen Helium-Phase Atombindung auftritt, und daß also die eine Pseudokomponente monoatomare Teilchen und die andere Pseudokomponente aus mehreren Atomen aufgebaute Teilchen enthält. (Wobei Orientierungsdifferenzen einbegriffen sind.)

Es leuchtet ein, daß, während es schon sehr schwer sein kann, zwischen den in Fig. 3, 4 und 5 angegebenen Fällen zu entscheiden, es noch viel schwieriger sein wird, zu beweisen, daß man es nicht mit dem Fall Fig. 4, sondern mit der von Ehrenfest genannten Möglichkeit zu tun hat. — Das beste Mittel, um hier eine Entscheidung zu treffen, wird wahrscheinlich das Studium bei verschiedenen Drucken sein. Nach unseren Betrachtungen wird nämlich durch Druckänderung, wie schon bemerkt, eine Umwandlung, wie in Fig. 4, in eine heterogene Umwandlung, wie in Fig. 3, oder in eine stark verlaufende kontinuierliche Umwandlung, wie in Fig. 5, übergehen können, während im Fall eines Umwandlungspunktes zweiter Ordnung dann eine Umwandlungslinie zweiter Ordnung resultieren sollte.

Es wird sich meines Erachtens lohnen, mit großer Genauigkeit zu untersuchen, ob in gewissen Fällen zwingende Gründe vorhanden sind, die Hypothese von Ehrenfest in die Betrachtungen über die verschiedenen Umwandlungstypen mit aufzunehmen.

Zusammenfassung.

Der von K. Clusius und A. Perlick gezogene Schluß, daß im festen Methan bei — 252,8° C eine Umwandlung stattfindet, die im Sinne der Ehrenfestschen Betrachtungen als eine Umwandlung der zweiten Ordnung aufzufassen ist, muß mindestens voreilig genannt werden. Nur mittels Messungen an einem System größerer Reinheit, ausgeführt mit Hilfe einer statischen Methode größter Genauigkeit, wird es möglich sein, die Frage nach der Art der Umwandlung zu klären. Die bei einem derartigen Studium der Umwandlung im festen Ammoniumchlorid in meinem Laboratorium erhaltenen Ergebnisse haben gezeigt, daß man in dieser Hinsicht nicht vorsichtig genug sein kann. Weiter wurde darauf hingewiesen, daß schon vor vielen Jahren auf Grund der Theorie der Allotropie angegeben wurde, daß bei einem festen oder flüssigen pseudobinären System, welches im festen oder flüssigen Zustand eine Entmischungslinie mit oberem kritischen Mischungspunkt besitzt, neben dem Fall einer heterogenen Umwandlung und demjenigen eines stark verlaufenden kontinuierlichen Überganges auch der Fall vorkommen kann, daß die innere Gleichgewichtslinie die Entmischungslinie im oberen kritischen Mischungspunkt berührt. Die Umwandlungswärme und die isotherme Volumänderung sind in diesem Punkt Null, gerade wie bei einer Umwandlung der zweiten Ordnung nach Ehrenfest. Das Studium des Einflusses des Druckes auf die „Umwandlung" ermöglicht es wahrscheinlich, eine Entscheidung zu treffen zwischen einer Umwandlung der zweiten Ordnung und der von der Theorie der Allotropie angegebenen Möglichkeit. — Es wird sich lohnen, mit großer Genauigkeit zu untersuchen, ob in gewissen Fällen zwingende Gründe vorhanden sind, die Hypothese von Ehrenfest in die Betrachtungen über die verschiedenen Umwandlungstypen mit aufzunehmen.

Amsterdam, 20. April 1934. Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

(Eingegangen 26. April 1934.)

Zwei Bemerkungen zu der Arbeit von Herrn A. Smits: Innere Gleichgewichte in den festen Phasen.

Von K. Clusius und A. Perlick.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, möchten wir uns zu der voranstehenden Arbeit zwei Bemerkungen erlauben:

1. Es ist nicht möglich, die von uns beobachteten Erscheinungen bei der Methanumwandlung durch ungenügende Reinheit der Versuchssubstanz zu erklären. Das Methan wurde unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln nach den von Stock gegebenen Richtlinien dargestellt. Die Reinigung geschah durch fraktionierte Vakuumdestillation unter genauer Beobachtung des Dampfdruckes. Ein gutes Kriterium für die Reinheit bietet bekanntlich die Schärfe des Schmelzpunktes einer Substanz. Verschiedene in gleicher Weise dargestellte Gasproben wiesen einen scharfen Schmelzpunkt und dennoch dieselbe Unschärfe bei der Umwandlung auf wie die von uns in der angeführten Arbeit genauer untersuchte Methanmenge.

Danach ist erwiesen, daß die Unschärfe der Umwandlung beim Methan nicht durch Verunreinigungen bedingt ist. Ganz entsprechendes Verhalten (scharfen Schmelzpunkt, unscharfe Umwandlung) zeigt übrigens das Monosilan[1]).

2. Wir glauben nach wie vor, daß die von Ehrenfest angebahnte Erweiterung des Phasenbegriffs sinnvoll ist[2]). Insbesondere gibt sie auf Grund rein thermodynamischer Kriterien ein Einteilungsprinzip für Umwandlungen, deren Einreihung unter die gewöhnlichen Phasenumwandlungen schon immer Schwierigkeiten gemacht hat. Wir halten es für einen großen Vorteil, daß dabei speziellere Vorstellungen über die der Umwandlung zugrunde liegenden Effekte prinzipiell unnötig sind.

Justi und v. Laue haben kürzlich zu dieser Frage einen sehr interessanten Beitrag geliefert[3]). Sie halten an der Existenz von Umwandlungen höherer Ordnung durchaus fest, zeigen aber, daß alle Umwandlungen gerader Ordnung sehr unwahrscheinlich, wenn nicht thermodynamisch unmöglich sind. Der von uns als Umwandlung zweiter Art angesprochene Fall des Methans läßt sich nach diesen Autoren auch als eine Umwandlung dritter Ordnung deuten. Bis jetzt sprechen alle Meßergebnisse beim Methan gegen eine Umwandlung erster Ordnung und für eine solche höherer Ordnung. Auch beim Ammonchlorid hat selbst mittels der statischen Methode eine Temperatur, bei der beide Gitterzustände miteinander im Gleichgewicht sind, nicht aufgefunden werden können[4]).

Wir halten es — ebenso wie Justi und v. Laue — für schwierig, wenn nicht für un-

1) K. Clusius, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **23**, 239, 1933.

2) Die von uns als Ehrenfestsche Gleichung bezeichnete Beziehung ist übrigens zuerst von W. H. Keesom mit Hilfe eines Kreisprozesses abgeleitet worden (Comm. Leid., Suppl. 75a).

3) E. Justi u. M. v. Laue, Berl. Berichte S. 237, 1934.

4) A. Smits, Zeitschr. f. phys. Chemie A, **166**, 97, 1933.

möglich, zwischen Umwandlungen höherer Ordnung auf Grund experimentellen Materials zu entscheiden. Das gilt besonders deshalb, weil Verzögerungseffekte eine Rolle spielen können. Gerade Umwandlungen höherer Ordnung werden zu Verzögerungserscheinungen Neigung haben. In diesem Falle durchdringen sich die Flächen des thermodynamischen Potentials tangential. Man sieht, daß dann in unmittelbarer Nachbarschaft der Durchdringungslinie die Unterschiede in der Größe des thermodynamischen Potentials nur klein sind. Dies ist bei einer Umwandlung erster Ordnung nicht der Fall, da dann die Flächen sich unter endlichem Winkel schneiden.

Andererseits ist es möglich, auf Grund experimenteller Daten (z. B. Fehlen einer Umkristallisation und einer Gleichgewichtstemperatur) das Vorliegen einer Umwandlung erster Ordnung wohl mit Sicherheit auszuschließen.

Anmerkung bei der Korrektur: Der ganze Fragenkomplex ist in zwei auf der Naturforschertagung in Pyrmont gehaltenen Vorträgen von v. Laue und A. Eucken nochmals in verschiedener Hinsicht neu beleuchtet worden. Die Veröffentlichung dieser Vorträge erfolgt in dieser Zeitschrift.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, den 1. September 1934.

(Eingegangen 2. September 1934.)

Antwort auf die zwei Bemerkungen der Herren K. Clusius und A. Perlick.

Von A. Smits.

Die obenstehenden Bemerkungen veranlassen mich, folgendes zu antworten:

1. Aus eigener Erfahrung kann ich hier mitteilen, daß das schärfste Kriterium für die Reinheit eines Stoffes bei genügend hohem Dampfdruck ohne Zweifel die Messung des Dampfdruckes des Destillats und des Rückstandes nach partieller Destillation bei konstanter Temperatur ist. Ich möchte deshalb den Herren Clusius und Perlick vorschlagen, sich die Mühe zu machen, ihr Methanpräparat auf diese Weise zu prüfen. Ich will dabei bemerken, daß wir z. B. zur Erhaltung eines Stickstoffbades absolut homogener Temperatur mit großem Erfolg das Bad ganz mit rohem Kupferpulver ausfüllten. Weiter will ich nochmals betonen, daß zum exakten Studium einer Umwandlung in einer festen Phase nur die statische Methode einwandfreie Resultate liefern kann.

2. In der Literatur waren schon vor 1910 eine Anzahl Erscheinungen bekannt, welche nicht mittels der gewöhnlichen thermodynamischen Betrachtungen über die heterogenen Gleichgewichte erklärt werden konnten, und seitdem ist ihre Anzahl bedeutend vermehrt.

Es war dann die Anschauungsweise der Theorie der Allotropie, welche uns in die Lage setzte, das anomale Verhalten auf einfache Weise zu erklären. Sie ist ebenfalls eine thermodynamische Anschauungsweise und unterscheidet sich nur von den alten bezüglich des sogenannten einfachen Stoffes, welcher in den neuen Anschauungen als im Wesen komplex aufgefaßt wird. Alle bis jetzt darauf gerichteten Untersuchungen haben diese Auffassung bestätigt, und die in obenstehender Abhandlung gegebenen Betrachtungen schließen sich daran an.

Weiter möchte ich hier noch bemerken, daß ich die Auffassung, welche Herr Justi so freundlich war, mir brieflich mitzuteilen, daß nämlich die Umwandlung, welche wir bei Chlorammonium fanden, auf eine Umwandlung dritter Art hinweist, nicht teilen kann[1]).

Daß innerhalb eines Temperaturbereiches von 0,3° gar keine Umwandlung stattfand, obwohl beide Modifikationen miteinander in Berührung waren, während oberhalb und unterhalb dieses Temperaturbereiches eine starke, sprungweise vollständige Umwandlung auftrat, das weist sicherlich, wie wir betonten, auf eine heterogene Hysterese hin. Wenn die Änderung des Wärmeninhalts und des Volumens bei der wirklichen Umwandlungstemperatur Null wären, so würde im Fall einer Umwandlung dritter Art ein kontinuierliches, vielleicht starkes Ansteigen der Ableitungen dieser Größen oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes auftreten können, aber eine so plötzliche, innerhalb 0,02° stattfindende Volumenänderung, welche auf eine plötzliche vollständige Umwandlung hinweist, wäre dann nicht zu erwarten.

Ich komme zu dem Schluß: 1. daß bis heute keine Resultate erhalten sind, welche die Annahme rechtfertigen, daß heterogene Umwandlungen anderer Art als die sogenannten erster Art gefunden worden sind, 2. daß es wahrscheinlich auch stark verlaufende kontinuierliche Umwandlungen gibt und 3., daß ein Übergangsfall möglich ist, der, ohne besondere thermodynamische Annahmen, zwanglos aus den Anschauungen der Theorie der Allotropie folgt und wobei im Punkt der stärksten Umwandlung der Wärmeeffekt und die Volumenänderung Null sind.

1) Siehe auch E. Justi und M. v. Laue, Neuartige Phasenumwandlungen bei einheitlichen Stoffen, Berl. Ber. XVII, 237, 1934.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

(Eingegangen 15. Oktober 1934.)

BESPRECHUNGEN.

Ernst H. Riesenfeld, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. XXIV und 698 S. Mit 90 Abb. Leipzig 1934. Verlag von S. Hirzel. Preis geb. RM 15.—, geh. RM 14.—.

An Lehrbüchern der anorganischen Chemie besteht an sich kein Mangel; dennoch ist es sehr zu begrüßen, daß der Autor des bekannten Praktikums, nach dem schon eine beträchtliche Zahl von Jahrgängen Studierender die Anfänge der Chemie kennenlernten, sich dazu entschlossen hat, seine reichen Lehr-Erfahrungen ebenfalls in einem Lehrbuch niederzulegen. „Der in den letzten beiden Jahrzehnten gewonnene Einblick in den Bau der Atome fordert zwingend, den Lehrstoff umzuformen und auch in den für den Anfangsunterricht an Hochschulen bestimmten Lehrbüchern in völlig neuer Weise aufzubauen. Das periodische System der Elemente darf nicht mehr die Krönung, sondern muß die Grundlage des Lehrgebäudes bilden." In diesem Sinne ist auch das Buch gegliedert, allerdings wird nach einer Einleitung zunächst die Besprechung des Wassers und seiner Elemente gebracht. Dann aber folgt die Anordnung des Stoffes gruppenweise: Halogene, Schwefelgruppe, Stickstoffgruppe usf., indessen berechtigterweise nicht in völliger Anlehnung an das periodische System, indem nunmehr anschließend an die Nichtmetalle zunächst die Halbmetalle Arsen und Antimon, Silicium und Germanium sowie das Bor und erst dann die Metalle: Alkalien, Erdalkalien, die Metalle der 4., 5., 6., 7. und 8. Gruppe, dann diejenigen der Untergruppen und zum Schluß die Edelgase besprochen werden. Entscheidender Wert wird bei diesem Aufbau auf zusammenfassende und vergleichende Betrachtungen gelegt, die jeweils den verschiedenen Elementegruppen vorangestellt sind. Bei der nachfolgenden Einzelbesprechung der Elemente versucht der Autor das Individuum aus dem geochemischen Verhalten herauszuarbeiten, das sein Vorkommen und danach seine Darstellung bedingt; erst hieran schließt sich jeweils die systematische Beschreibung der chemischen und physikalischen Eigenschaften. Allgemeine Betrachtungen über Gasgesetze, Gleichgewicht, Komplexsalze u. ä. werden nach bewährter Methode an solchen Stellen eingeflochten, an denen sich das Gesetz oder die Regel historisch oder verständnismäßig am vorteilhaftesten einfügt; durch Kursivdruck sind diese Einschaltungen hervorgehoben, die wieder den Zusammenhang mit anderen Kapiteln herstellen und das Gesamtgebiet vereinheitlichen — nicht aber einen Ersatz von Spezialwerken bieten wollen. Auf die Angabe von Originalliteratur wird verzichtet, dafür aber am Schluß des Werkes eine etwa 100 Zitate umfassende Zusammenstellung von Einzelabhandlungen, Monographien und Lehrbüchern gegeben, auf die im Text durch Ziffern verwiesen wird. Ein ausführliches Namen- und Sachregister erleichtert den Gebrauch des Buches ebenso wie eine reichliche Unterteilung des Stoffes durch Kapitel-, Abschnitts- und in den systematischen Teilen sogar Absatzüberschriften.

Wenn auch der Teil I nach Ansicht des Berichterstatters hier und da etwas knapper gefaßt und von allgemeinen Einschiebungen etwas entlastet werden könnte, so ist doch das ganze Werk als wohlgelungen zu bezeichnen; besonders hervorzuheben ist die klare, lebendige und für den Leser überaus anregende Darstellung. Es ist daher zu wünschen, daß sich in den Kreisen der Lehrer und Studenten dieser „neue Riesenfeld" bald ebenso einbürgert wie sein Vorgänger, zumal der Preis weitgehend den gegenwärtigen wirtschaftlichen Verhältnissen angepaßt ist. J. Eggert.

NACHRICHTEN.

Der 19. November 1934 ist der 100. Geburtstag von Georg Hermann Quincke, der vor 10 Jahren in Heidelberg gestorben ist, nachdem er von 1875 bis 1907 dort das Physikalische Institut geleitet hatte.

Habilitiert: An der Universität Pécs (Ungarn) Dr. L. v. Cholnoky für Biochemie organischer Naturstoffe, an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Werner v. Koppenfels für Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Königsberg Dr. Paul Raethjen zum ord. Professor der Meteorologie an der Universität Hamburg, Dr. Günther Braunsfurth zum a. o. Professor für Sprengstoffphysik an der Technischen Hochschule Berlin, der a. o. Professor an der Universität Rostock Dr. Hermann Ulich zum ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, der ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Karl Friedrich Bonhoeffer in gleicher Eigenschaft an der Universität Leipzig, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Breslau Dr.-Ing. Albert Wolfgang Schmidt zum ord. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule München, der a. o. Professor an der Bergakademie in Clausthal Dr. Karl Kellermann zum ord. Professor der physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Aachen, der ord. Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Frank Löbell zum ord. Professor für Geometrie an der Technischen Hochschule München, der a. o. Professor an der Universität Würzburg Dr. Wilhelm Jander zum ord. Professor für anorganische Chemie an der Universität Frankfurt a. M.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule München Dr. Hans Theodor Bucherer.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Physik an der Universität Manchester Sir Arthur Schuster in London, der frühere ord. Professor der Physiologie an der Universität Madrid und Träger des Nobelpreises von 1906 für Chemie Dr. D. Santiago Ramón y Cajal, der ord. Professor der Chemie an der Universität Idaho Dr. Carl Leopold v. Ende in Moscow (Idaho U.S.A.), der frühere ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule München Geheimer Rat Dr. Walter von Dyck.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.